Stimulierte Emission und nichtlineare Absorption organischer Farbstofflösungen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität
Marburg/Lahn

vorgelegt von

Jürgen Volze

aus Gersfeld

Marburg 1969

Fotodruck: Erich Mauersberger, Marburg

Stimulierte Emission und nichtlineare Absorption organischer Farbstofflösungen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität
Marburg/Lahn

vorgelegt von

Jürgen Volze

aus Gersfeld

Marburg 1969

Fotodruck: Erich Mauersberger, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Philipps-Universität Marburg/Lahn als
Dissertation angenommen am 7.5.1969
Tag der mündlichen Prüfung am 14.5.1969
Berichterstatter: Doz. Dr. F.P. Schäfer
Mitberichterstatter: Prof. Dr. H. Kuhn

Gliederung

A Einleitung

B Erzeugung und Nachweis der stimulierten Emission in organischen Farbstofflösungen
1. Beschreibung der experimentellen Methode
2. Messung der Spektren von spontaner und stimulierter Emission
3. Impulsform von spontaner und stimulierter Emission
4. Richtcharakteristik der stimulierten Emission

C Untersuchung der stimulierten Emission in einer rückkopplungsfreien Anordnung
1. Aufbau und Funktion der Versuchsanordnung
   a) Beschreibung der experimentellen Methode
   b) Konstruktion der Farbstoffküvette
   c) Die optische Verzögerungsleitung
2. Messungen
   a) Richtcharakteristik
   b) Zeitverhalten
   c) Leistungsmessung
   d) Spektrum der stimulierten Emission
   e) Transmission

D Berechnung der Transmission und der Leistung der stimulierten Emission als Funktion der Anregungsleistung
1. Übergänge im Termschema des Farbstoffmoleküls bei der Wechselwirkung mit Licht
2. Aufstellung der Differentialgleichung für die zeitliche Änderung der Besetzungszahlen

3. Gleichgewichtslösung für einen bestimmten Farbstoff und Anregungsimpuls und Integration über die Koordinate der Ausbreitungsrichtung
4. Modell zur Berechnung der Superstrahlung
5. Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen

E Folgerungen aus C und D
1. Erklärung der Restabsorption
2. Anwendung einer optisch gepumpten Farbstofflösung als Wanderwellenverstärker
3. Nichtresonanter Farbstofflaser als Frequenzstandard

F Einfluß der Rückkopplung auf die stimulierte Emission (Dünnschichtlaser)
1. Konstruktion der Dünnschichtküvette
2. Nah- und Fernfeld des Dünnschichtlasers
3. Spektrum des Dünnschichtlasers
4. Leistungsmessung

A Einleitung

Durch die Entwicklung der Laser, welche monochromatisches Licht extrem hoher Leistungsdichte erzeugen, wurde die experimentelle Erforschung zahlreicher nichtlinearer optischer Effekte ermöglicht.

In dieser Arbeit soll Absorption und Emission einer organischen Farbstofflösung bei Anregung mit Laserlicht untersucht werden.

Die nichtlineare Absorption organischer Farbstofflösungen hat in der Lasertechnik schon zahlreiche Anwendungen gefunden. Zum Beispiel wird sie als Schaltelement zur Erzeugung von Riesenimpulsen verwendet (1). In einer anderen Anwendung dient sie der Erzeugung von Lichtimpulsen mit Halbwertsbreiten in der Größenordnung von 10^{-12} s (2,3). Die Messungen dieser kurzen Zeiten wird ebenfalls durch einen nichtlinearen Effekt, die durch Zweiphotonenabsorption angeregte Fluoreszenz organischer Farbstofflösungen ermöglicht (4,5).

Die stimulierte Emission organischer Farbstofflösungen schließt eine Lücke in dem Spektrum der bisherigen Laser, die zur Untersuchung nichtlinearer optischer Effekte notwendig sind. Während die Emission der Festkörper- und Gaslaser auf diskrete Wellenlängen beschränkt ist, ist die

Emission der Farbstofflaser über einen Wellenlängenbereich in der Größenordnung der Bandbreite des Fluoreszenzspektrums kontinuierlich abstimmbar (6). Die Erzeugung stimulierter Emission mit organischen Molekülen wurde bereits 1961 vorgeschlagen (7,8). Trotz intensiver Bemühungen gelang der experimentelle Nachweis erst 1966 (6,9). Zur Zeit kann mit der stimulierten Emission von Farbstofflasern der Spektralbereich von 400 nm bis 1300 nm lückenlos überdeckt werden.

In der vorliegenden Arbeit sollen die Eigenschaften der stimulierten Emission organischer Farbstofflösungen in verschiedenen Anordnungen und der Einfluß der stimulierten Emission auf die nichtlineare Absorption untersucht werden.

B Erzeugung und Nachweis der stimulierten Emission in organischen Farbstofflösungen

Das Problem, an dem frühere Arbeiten zur Entwicklung von organischen Lasern gescheitert waren, ist der Aufbau der zur Laser-Emission notwendigen Inversion (10).

Um eine genügend hohe Inversion zu erreichen, muß zunächst eine ausreichende Molekülkonzentration vorhanden sein. Wegen des hohen Absorptionskoeffizienten organischer Stoffe und der daraus resultierenden geringen Eindringtiefe des Pumplichts in das Lasermaterial ist zum Aufbau der Schwellinversion in einem ausreichend großen Volumen eine Pumplichtquelle höchster Leistung erforderlich. Andererseits muß die Anstiegszeit des Pumplichtimpulses klein sein gegen die Relaxionszeit von angeregten Singlettzuständen über strahlungslose Übergänge in metastabile Triplettzustände. In diesen metastabilen Triplettzuständen verweilen die angeregten Moleküle genügend lange (10^{-5} bis 10^{-1} sec), so daß bei entsprechender Pumprate der Grundzustand entleert werden kann. Daraus folgt eine Verringerung der für den Laserübergang in Frage kommenden Inversion.

Um der Forderung nach hoher Pumpleistung und schnellem Anstieg des Pumpimpulses zu genügen,

wurde als Pumplichtquelle ein Rubinriesenimpuls-laser mit Ausgangsimpulsen von≈50 MW Spitzen-leistung und Halbwertszeiten von 5ns bis 8 ns benutzt. Damit konnte der Lasereffekt auch an rein organischen Materialien, nämlich einer Reihe von Farbstofflösungen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln nachgewiesen und untersucht werden (6,9,11).

B 1 Beschreibung der experimentellen Methode

Die organische Farbstofflösung ist in einer kubischen Glasküvette c (Fig.1) (Auf Fig.1 beziehen sich auch die folgenden Abkürzungen) mit vier polierten Wänden enthalten. Die Glasküvette bildet den Resonator des organischen Lasers. Die Farbstofflösung wird optisch mit einem Riesenimpuls-Rubinlaser RL in Einzelimpulsen gepumpt. Senkrecht zum anregenden Laserstrahl und normal zur Küvettenwand wird mit einer Kombination Photodiode Ph-Oszillograph der zeitliche Verlauf der Farbstofffluoreszenzemission registriert und die Oszillogramme auf Polaroidfilm photographiert. Um einen Referenzimpuls zu erhalten, wird ein Teil des anregenden Lichts über eine optische Verzögerungsleitung (Spiegel M_1, M_2; Linsen L_1, L_4 und Glasplatten SP_1, SP_2) in die Photodiode gegeben. Auf dem Oszillogramm erscheint dann der anregende Impuls unmittelbar neben dem Fluoreszenzimpuls. Senkrecht zum anregenden Licht wird das Fluoreszenzlicht über einen Lichtleiter LP von der Küvettenwand zum Spalt des Spektographen St geleitet. In der Bildebene des Prismen-Spektographen wird das Spektrum mit Photoplatten aufgenommen. Um ein Vergleichsspektrum der spontanen Fluoreszenz zu erhalten, wird diese mit einer Jodquarzlampe QJL kontinuierlich angeregt und das Spektrum in einer

Zeitaufnahme photographiert. Der Filter F_2, die Linsen L_2, L_3 und die Blende B haben die Aufgabe, für das anregende Licht annähernd die gleichen spektralen und geometrischen Verhältnisse zu schaffen, welche bei Anregung mit dem Laserstrahl vorliegen.

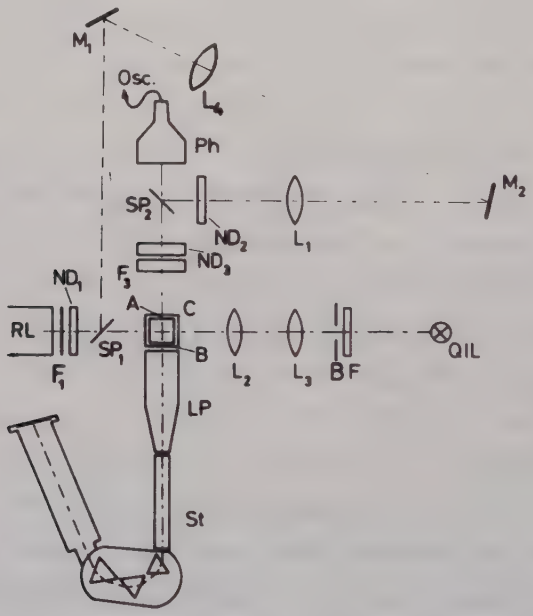
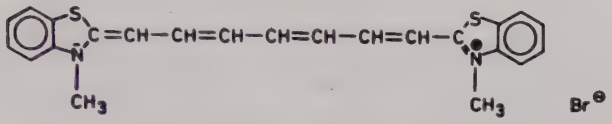


Fig. 1 Versuchsaufbau

RL	Rubinriesenimpulslaser
ND	Neutralgläser zur definierten Lichtabschwächung
SP	Glasplatte, als Lichtbündelteiler verwendet
M	Oberflächenspiegel zur Lichtumlenkung
L	Linsen
Ph	Photozelle
Osz	Oszillograph
F1	Filter zur Abschwächung des Blitzlampenpumplichts
F2	Interferenzfilter für das Rubinlaserlicht
F3	Filter zur Abschwächung des Rubinlaserstreulichts
C	Küvette mit der Farbstofflösung
LP	Lichtleiter

St Spektrograph
QJL Jod-Quarz-Lampe zur kontinuierlichen Anregung der spontanen Fluoreszenz
B Blende

Die Messungen wurden an einer Farbstofflösung von 3,3 -Diäthylthiatricarbocyaninbromid (DTTC) durchgeführt. Figur 2 zeigt die Strukturformel des Farbstoffes.



Figur 2 Strukturformel des Farbstoffmoleküls DTTC

In Figur 3 ist Absorptions- und Emissionsspektrum der Farbstofflösung von DTTC in Dimethylsulfoxyd (DMSO) für kleine Bestrahlungsstärken, wie sie im Spektrophotometer auftreten, dargestellt.

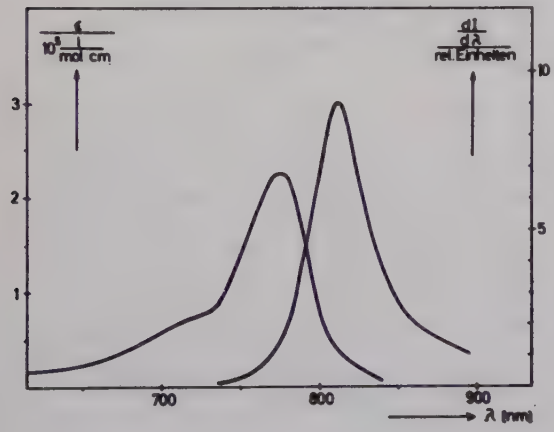


Fig.3 Absorptions- und Fluoreszenzspektrum einer Farbstofflösung von DTTC in DMSO
Die linke Kurve gibt den molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Wellenlänge wieder. Die rechte Kurve gibt die in das Wellenlängenintervall $d\lambda$ emittierte Fluoreszenzenergie dI in Abhängigkeit von λ wieder.

Bei Anregung der Farbstofflösung mit einem Rubinriesenimpuls erfolgt die Absorption des Rubinlichts im kurzwelligen Teil der stärksten Absorptionsbande bei $\lambda = 694$ nm. Der Wirkungsquerschnitt der Farbstoffmoleküle für den Absorptionsübergang ist bei Parallelstellung von dem Übergangsmoment des Farbstoffmoleküls und elektrischem Vektor der Lichtquelle $5{,}5 \cdot 10^{-16} cm^2$. Der Wirkungsquerschnitt für die stimulierte Emission im Maximum der Fluoreszenzbande ist $2{,}28 \cdot 10^{-15}$ cm^2. Die Berechnung der Wirkungsquerschnitte aus dem Absorptions- und Fluoreszenzspektrum wird auf Seite 59 erläutert.

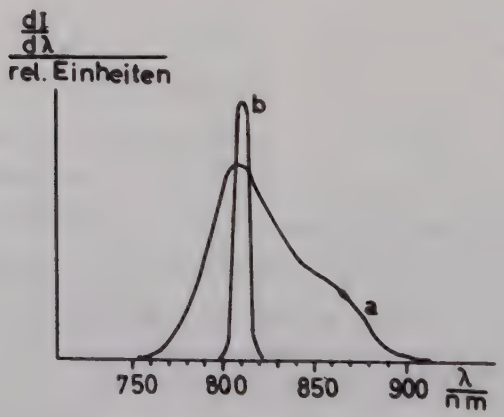
Emission und Absorption der Farbstofflösung werden in Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke des Pumpimpulses untersucht.

B 2 Messung der Spektren von spontaner und stimulierter Emission

Das Spektrum wurde mit einem Prismenspektrographen St (Fig.1) (Steinheil GH 640/650) aufgenommen. Wegen des geringen Öffnungswinkels des Laserlichtbündels und der unreproduzierbaren Richtung der Küvettenwandnormalen in der verwendeten Halterung konnte eine Ausleuchtung des Spaltes mit Linsen nicht befriedigend realisiert werden. Um eine homogene Ausleuchtung der Apertur des Spektrographen zu erzielen, wurde das Licht über einen Lichtleiter LP (polierter Plexiglasstab), dessen Endflächen zur Erhöhung der Lichtstreuung mattiert waren, von der Küvettenwand zum Spektrographenspalt geführt. Um am Spaltende des Lichtleiters eine möglichst große Flächenhelligkeit zu erzielen, wurde er konisch verjüngt. Zur Aufnahme des Eichspektrums diente eine Xenon-Niederdrucklampe. Die Auswertung der Plattenaufnahmen erfolgte mit einem Komparator oder, wenn die Linienform von Interesse war, im Densitometer (registrierendes Photometriergerät) .

Figur 4 zeigt eine im Densitometer ausgemessene Photoplatte mit einer Zeitaufnahme (Belichtungszeit 30 min.) der spontanen Fluoreszenz einer 10^{-4} molaren Lösung des Farbstoffes DETC in Aceton. Die spontane Fluoreszenz wurde in der oben beschriebene Weise mit der 200 W Jod - Quarzlampe QJL über einen Interferenzfilter F angeregt. Der Durchlaßbereich des Interferenzfilters liegt bei der Wellenlänge des Rubinlasers, seine Halbwertsbreite beträgt 10 nm, seine Durchlässigkeit im Maximum des Durchlaßbereiches ist 10% .

Die Bandbreite der spontanen Fluoreszenz beträgt ≈55 nm, das Maximum liegt bei 0.1 nm. Die eingezeichnete Linie stellt die Bandbreite der unter sonst gleichen Bedingungen mit dem Rubinlaser angeregten Emission dar.



Figur 4 Spektrum der spontanen Emission (a)
und der induzierten Emission (b)

Figur 5 zeigt die dazu gehörige Photoplatte. Die oberen Linien sind die Xenonreferenzlinien. Das starke Dublett liegt bei 323 nm bzw. 328 nm; die starke Einzellinie bei 331,9 nm. Die untere Linie gehört zur Laseremission der Farbstofflösung. Die Bandbreite beträgt 9 nm, das Maximum liegt bei 342 nm. Im folgenden wurde die Abhängigkeit der Lage des Maximums und der Bandbreite von der Konzentration und Anregungsleistung untersucht.

Fig. 5 Mit dem Prismenspektrographen aufgenommene Photoplatte
Obere Reihe : Xenonreferenzlinien
darunter : Emission des Farbstofflasers

Die Wellenlänge der Farbstoffläseremission läßt sich innerhalb eines Bereiches von 60 nm mit Hilfe der Konzentration der Farbstofflösung festlegen.

Figur 6 zeigt die Wellenlänge als Funktion der Konzentration (DTTC in Aceton bei 0,2 mm Spaltbreite und 2KW Anregungsleistung). Die Konzentration wird in vier äquidistanten Schritten von 10^{-4} $\frac{mol}{l}$ auf 10^{-3} $\frac{mol}{l}$ verändert.

Die Wellenlänge verschiebt sich dabei vom Maximum der spontanen Fluoreszenz in Richtung des langwelligen Endes des Fluoreszenzspektrums.

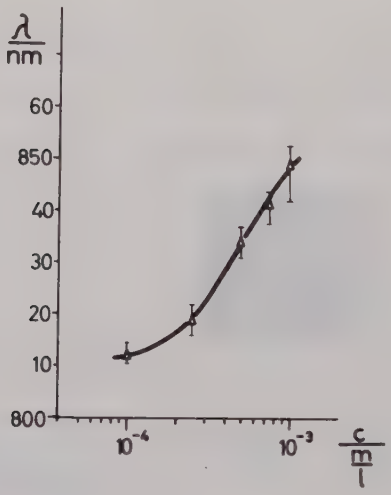
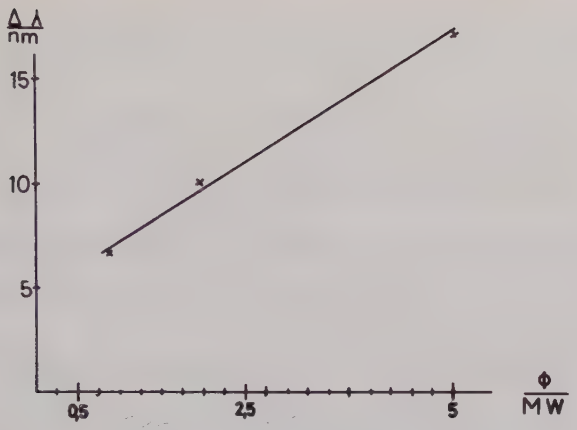


Fig. 6 Wellenlänge des Farbstofflasers in Abhängigkeit von der Konzentration
Δ Wellenlänge des Maximums
I Bandbreite

Die Bandbreite der stimulierten Emission verringert sich mit abnehmender Anregungsleistung. In Figur 7 ist die Leistungsabhängigkeit der Bandbreite des Farbstoffes DTTC gelöst in Aceton, Konzentration $10^{-4}\frac{mol}{l}$ dargestellt.



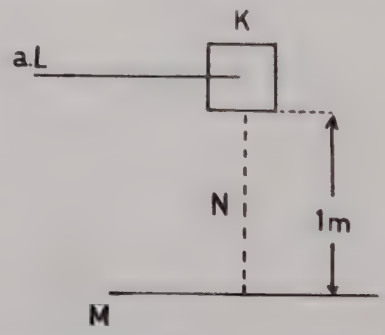
Figur 7 Bandbreite in Abhängigkeit von der Anregungsleistung

DTTC in Aceton, Konzentration 10^{-3} $\frac{mol}{l}$

B 4 Richtcharakteristik der Laseremission

Einen weiteren Hinweis für Laseremission liefert die Richtcharakteristik. Bei spontaner Fluoreszenz ist die Lichtemission richtungsisotrop, bei Laseroszillation in einem Resonator mit planparallelen Wänden findet die Emission in einem Lichtbündel mit geringem Öffnungswinkel statt.

Mit einem Infrarotbildwandler wurde visuell die Ausleuchtung einer einen Meter von der Küvette entfernten Mattscheibe beobachtet. Siehe Figur 8 .

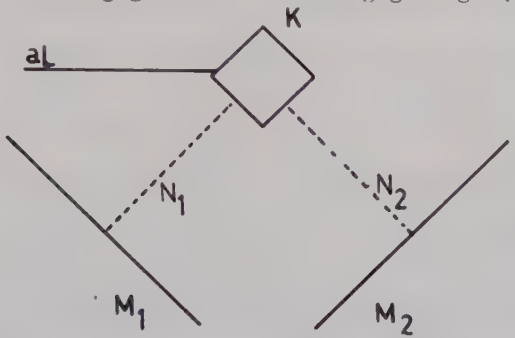


Figur 8 Anordnung zur visuellen Beobachtung der Richtcharakteristik

N Normale der Küvettenwand
M Mattscheibe
a. L. anregendes Licht
K Küvette

Bei Anregung über der Schwelle des organischen Lasers ist auf der Mattscheibe ein blendend heller Fleck in der Größe der Küvette zu sehen. Der Fleck

liegt im Schnittpunkt von Mattscheibe und Küvettenwandnormalen. Diese Beobachtung erlaubt die Annahme einer scharf gebündelten Emission in Richtung der Normalen. Daß die Emissionsrichtung nur von der Lage der Küvettenwand und nicht von der Richtung des anregenden Lichts abhängt, wurde durch Drehung der Küvette gegen diese Richtung gezeigt (Fig.9).



Figur 9 Anordnung zur visuellen Beobachtung der Farbstofflaseremission der gegen die Richtung des Anregungslichts gedrehten Küvette.

N_i	Normalen	K	Küvette
M_i	Mattscheiben	a.L.	anregendes Licht

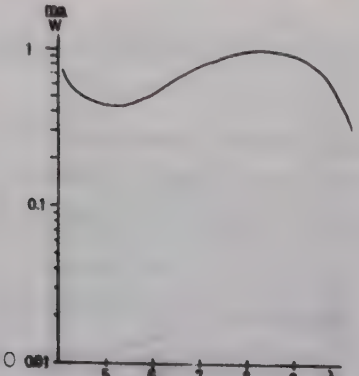
Die Lichtflecke lagen wieder in den Schnittpunkten von

N_1 · M_1 , N_2 M_2

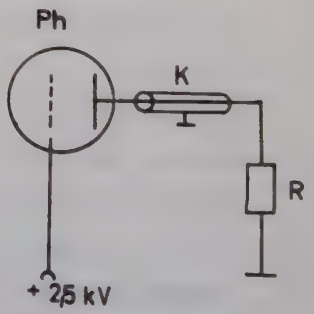
Gleichzeitig konnte damit gezeigt werden, daß die Richtung der Farbstoffemission unabhängig von der Richtung des Anregungslichts ist. Die Richtcharakteristiken von anderen Anordnungen verschiedener Geometrie sind in den Abschnitten C2a und F2 beschrieben.

B 3 Impulsform von spontaner und stimulierter Emission

Der zeitliche Verlauf der Impulsleistung wird mit der Kombination Photodiode - Oszillograph registriert und die Oszillogramme mit einer Polaroidkamera photographiert. Der Verschluß der Kamera triggert das Blitzlampenzündgerät. Als Photodiode findet eine großflächige Vakuumphotodiode (ITT, F 4000 S1) Verwendung. In Figur 10 ist die spektrale Empfindlichkeit der Photodiode dargestellt. Figur 11 zeigt die Schaltung der Photodiode. Die Betriebspannung beträgt 2,5 KV und wird aus einem stabilisierten Hochspannungsnetzgerät entnommen. Die Photodiode ist über ein angepaßtes Koaxialkabel K von 125 Ohm Wellenwiderstand mit dem 125 Ohm Eingangswiderstand R des Oszillographen (Tektronix Typ 519) verbunden. Der Eingangswiderstand des Oszillographen dient als Arbeitswiderstand der Photodiode.



Figur 10
Spektrale Empfindlichkeitsverteilung der Photodiode

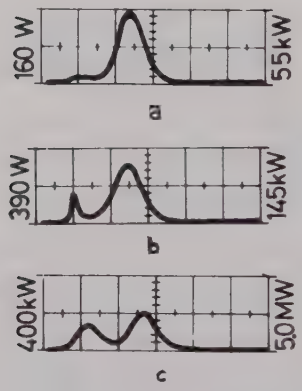


Figur 11
Schaltung der Photodiode

Die Anstiegszeit des Oszillographen beträgt 0,32 ns, die der Photodiode ist kleiner als 0,2 ns; die Kombination Photodiode - Oszillograph hat dann eine Anstiegszeit von etwa 0,4 ns.

Da die vertikale Empfindlichkeit des Oszillographen (8,9 V cm^{-1}) nicht regelbar ist, wird vor der Photodiode eine Lichtabschwächung mit spektral geeichten Neutralgläsern (Schott-Typ NG 4; Dicke 1mm - 10 mm; das entspricht einer Durchlässigkeit von etwa 30% - 10^{-3}%) vorgenommen (ND 3 in Figur 1). Die Bestrahlungsstärke des anregenden Rubinlaserstrahls wird mit den Abschwächern ND_1 vom gleichen Typ verändert. Der Filter F_3 (Schott R G 780 5mm) dient als Sperrfilter für das Streulicht des anregenden Laserstrahls.

Die Oszillogramme in Figur 12 zeigen die Entwicklung der stimulierten Emission einer 10^{-3} molaren Lösung des Farbstoffes 3,3 - Diäthylthiatricarbocyaninbromid (DTTC) in Methanol mit wachsender Anregungsleistung. Der linke Impuls ist der Impuls der Farbstoffemission, der rechte der Anregungsimpuls. Die Leistung, die zwei Skalenteilen entspricht, ist für den Anregungsimpuls am rechten Rand jedes Oszillogramms notiert, für den Farbstoffimpuls am linken Rand.



a) links spontane Fluoreszenz
rechts Referenzimpuls

b)c)links Laseremission der Farbstofflösung,
rechts Referenzimpuls

Figur 12 Oszillogramme mit dem Impuls der Farbstoffemission und dem Anregungsimpuls.
Horizontalablenkung 10 ns/Skt.
Für die Vertikalablenkung ist die Leistung, welche der Auslenkung von 2 Skalenteilen entspricht, am Rand notiert; links für die Farbstoffemission, rechts für den Anregungsimpuls.
Konzentration der Farbstofflösung $c=10^{-3}\ \frac{mol}{l}$

Während Figur 12a nur spontane Fluoreszenz zeigt, ist in Figur 12b einsteiler Anstieg des Fluoreszenz-

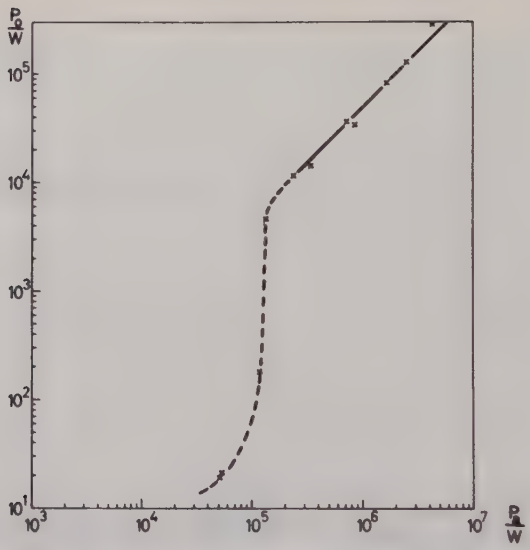
impulses mit einer Anstiegszeit von weniger als 0,5 ns und einer Dauer von ungefähr 1,5 ns zu erkennen. Damit ist die Schwelle für den Einsatz der stimulierten Emission mit der Anregungsleistung von Figur 12b erreicht.

Figur 13 zeigt einen Farbstofflaserimpuls nahe der Schwelle mit einer Ablenkung von 2 ns/Skt. , die Anstiegszeit ist kleiner als 0,4 ns , die Anstiegszeit der Kombination Photozelle - Oszillograph.

Figur 13 Farbstofflaserimpuls knapp oberhalb der Schwelle Horizontalablenkung 2 ns/Skt.

Weitere Steigerung der Anregungsleistung verursacht einen proportionalen Zuwachs der Leistung des Farbstofflasers. Die Impulsform des Farbstofflasers ist dem Teil des Anregungsimpulses ähnlich,der über der Schwelle liegt(Figur 10c) .

Aus der Auswertung dieser und weitere Oszillogramme ergibt sich Figur 14, welche die Spitzenleistung des Farbstoffimpulses in Abhängigkeit von der Spitzenleistung des Anregungsimpulses zeigt. Bei einer Anregungsleistung von 100 kW ist der Schwellwert für den Einsatz der Laseremission erreicht.



Figur 14 Spitzenleistung der Farbstoffemission P_o in Abhängigkeit von der Spitzenleistung P_A des Anregungslichts.
Konzentration der Farbstofflösung 10^{-3} $\frac{mol}{L}$

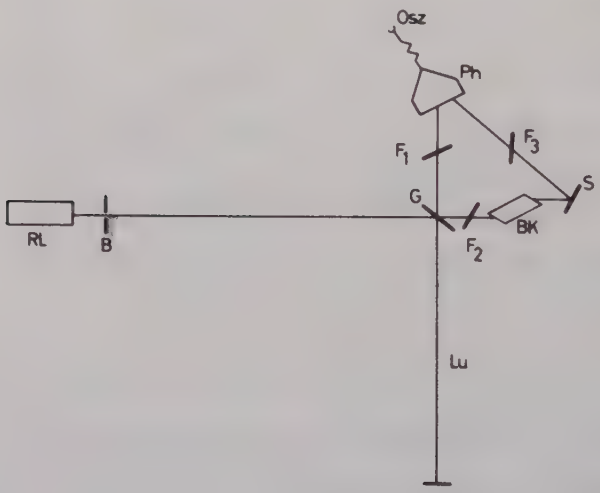
C Untersuchung der stimulierten Emission in einer rückkopplungsfreien Anordnung

Die Anordnung von Figur 1 sowie die bisher in der Literatur beschriebenen Anordnungen zur Erzeugung von stimulierter Emission in Farbstofflösungen (6,9,11) waren mit einer externen Rückkopplung versehen. Unter externer Rückkopplung soll eine Vorrichtung außerhalb der Farbstofflösung verstanden werden, die durch Reflexion einen geschlossenen Lichtumlauf innerhalb der Farbstofflösung ermöglicht; z.B. Spiegel (6,9), Kombination eines Spiegels mit einem Reflexionsgitter (12) oder Reflexion an den Küvettenwänden (6). Die stimulierte Emission einer solchen Anordnung wird von den Eigenschaften der Rückkopplungsvorrichtung und den Eigenschaften der Farbstofflösung und des Pumpimpulses bestimmt. Die Eigenschaften der Rückkopplungsvorrichtung, wie z.B. Eigenmoden eines optischen Resonators oder Frequenzselektion eines Reflexionsgitters, sind bekannt.

Die nur durch die Eigenschaften der Farbstofflösung und des Pumplichtimpulses verursachten Erscheinungsformen der stimulierten Emission sollen im Folgenden untersucht werden. Zu diesem Zweck wurde zunächst in einer Versuchsanordnung experimentiert, in der externe Rückkopplung vermieden

wird (Abschnitte C und D), sodann wird am Beispiel des Dünnschichtlasers der Einfluß einer speziellen Rückkopplung auf die stimulierte Emission gezeigt (Abschnitt F).

C 1a Aufbau und Funktion der Versuchsanordnung



Figur 15 Versuchsaufbau

RL	Rubinlaser
B	Blende
G	Glasplatte
F_2	Neutralglasfilter
BK	Farbstoffküvette
S	Dielektrischer Spiegel
Ph	Photozelle
F_1,F_3	Filterkombinationen
Lu	Lichtumweg

In Figur 15 ist der experimentelle Aufbau zur Untersuchung der Emission und Absorption von Farbstofflösungen bei Anregung mit hohen Bestrahlungsstärken skizziert.

RL ist ein im Riesenimpulsbetrieb arbeitender Rubinlaser. Die Halbwertsdauer der Rubinriesenimpulse beträgt 8 ns, die Bestrahlungsstärkeim Impulsmaximum bis zu 30 MW/cm^2 . Die Impulse treffen auf die in der Küvette BK enthaltene Farbstofflösung. F_2 sind Neutralglasfilter zur definierten Abschwächung der Impulsleistung. Das von der Küvette nicht absorbierte Rubinlicht und die Emission der Farbstofflösung gelangen über den dielektrischen Spiegel S und die Filterkombination F_3 in die Photozelle Ph. Vorder Kombination Photozelle-Oszillograph wid der zeitliche Verlauf der Impulsleistung registriert und die Oszillogramme auf Polaroidfilm photographiert.
F_3 sind Neutralglasfilter zur definierten Abschwächung und wahlweise Interferenzfilter für das Rubinlicht, um die Transmission der Farbstofflösung zu messen oder Sperrfilter für das Rubinlicht, um die Emission der Farbstofflösung zu messen. Damit keine unerwünschte Rückkopplung durch Reflexion an den Filteroberflächen auftritt, wurden F_1,F_2,F_3 schräg gestellt.

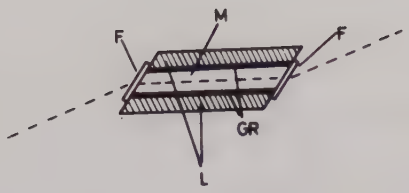
Der Abstand BK - RL ist so gewählt, daß BK und RL laufzeitentkoppelt sind; das heißt, die Zeit, die das

Licht benötigt, um von BK nach RL und wieder zurück zu gelangen, ist größer als die Halbwertsdauer der Farbstoffemission. Damit wird eine Beeinflussung der Farbstoffemission durch den Resonator des Rubinlasers ausgeschlossen.

Von der Glasplatte G wird ein Teil des Anregungsimpulses als Referenzimpuls ausgekoppelt und läuft über die optische Verzögerungsleitung Lu und die Filterkombination F_1 in die Photozelle Ph. Von der optischen Verzögerungsleitung wird der Referenzimpuls um mehr als die Halbwertsdauer der Farbstoffemission verzögert, so daß er auf den Oszillogrammen neben dem Impuls der Farbstoffemission erscheint.

C 1b Die Farbstoffküvette

Die Farbstoffküvette wurde so konstruiert, daß sie keinen Resonator für die stimulierte Emission der Farbstofflösung bildet, d.h. daß sich kein geschlossener Umlauf, verursacht durch Reflexion an den Küvettenwänden, ausbilden kann.
Figur 16 zeigt eine schematische Darstellung der Küvette.



Figur 16 Schematische Darstellung der Farbstoffküvette

F Glasfenster
L absorbierende Farbstofflösung
GR Glasrohr
M Meßlösung

Ein- und Austrittsfenster der Küvette sind unter dem Brewsterwinkel angebracht. Damit wird für die Polarisationsrichtung parallel zur Papierebene Reflexion an den Küvettenfenstern vermieden. Der Brechungsindex des Lösungsmittels DMSO, n_D= 1,478 für T = 20° ist dem Brechungsindex der Küvettenfenster und des die Farbstofflösung umgebenden Glasrohrs angepaßt. Um Totalreflexion an der Außenwand des Glasrohrs zu vermeiden, ist dieses mit einer im nahen Infrarot stark absorbierenden Lösung von Toluidinblau in Acetophenon mit dem Brechungsindex n_D=1,52 umgeben. Damit wird ein geschlossener Lichtumlauf durch Reflexion an den Endfenstern und dem Glasrohr unterbunden.

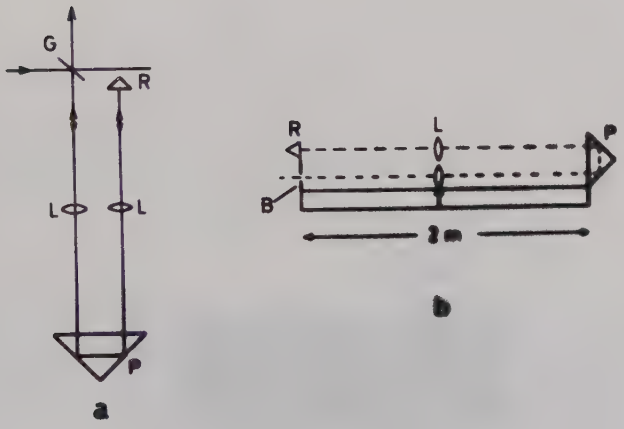
C 1c Der Lichtumweg

Da die Emission des Rubinlasers wegen Dejustierung des Resonators durch Erschütterung, unterschiedliche Temperatur des Rubinstabes, Änderung der Blitzlampenemission oder photochemische Veränderung der Schaltlösung des Rubinlasers, von Impuls zu Impuls verschieden ausfallen kann, muß zu jeder Messung ein Referenzimpuls vorhanden sein. Zu diesem Zweck wird aus dem vom RL kommenden Lichtbündel ein Teilbündel von der Glasplatte G ausgespiegelt, das die Photozelle über den Lichtumweg LU erreicht, während das Hauptbündel durch die Farbstoffküvette über den Spiegel S in die Photozelle gelangt.

In Figur 17 ist der Aufbau des Lichtumweges wiedergegeben. Auf einem Vierkantstahlrohr von 2m Länge sind die Blende B, die Linse L, das 90° Dachkantprisma P und der Retroreflektor R montiert.

Der Referenzimpuls läuft durch die Blende B und die Linse L in das Prisma P. Die langbrennweitigen Linsen L (f = 200 cm) verhindern, daß Licht auf dem Umweg verlorengeht. Das Prisma versetzt den Strahl um 5 cm nach oben, so daß er in den über B befestigten Retroreflektor R fällt. Durch R wird die Justierung des Lichtumweges sehr vereinfacht, denn R reflektiert den Strahl immer in die Einfallsrichtung, so daß er

den-selben Weg zurück läuft. Da die Einfallsrichtung auf dem ungefähr 8m langen Lichtumweg von der Orientierung der Glasplatte G abhängt, ist diese in einer Feinjustierfassung auf einem Drehtisch montiert.



Figur 17 Lichtumweg

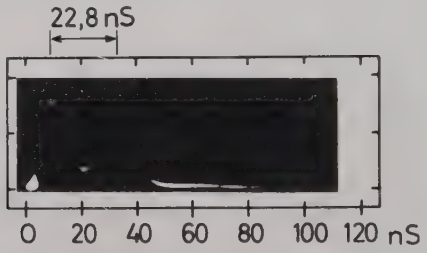
a) schematische Darstellung

G Glasplatte
L Bikonvexlinse, 2m Brennweite
P Dachkantprisma
R Retroreflektor

b) Konstruktion
T Träger aus Vierkantmaterial
B - Blende

Die Justierung des Lichtumweges wurde mit einem [illegible] durchgeführt.

Zur Eichung des Referenzimpulses wurde die Farbstofflösung mit dem für das Rubinlaserlicht transparenten Lösungsmittel D_2O gefüllt und der durch die Küvette gehende Impuls zusammen mit dem über den Lichtumweg laufenden Referenzimpuls gemessen. Figur 18 zeigt ein Oszillogramm mit beiden Impulsen. Der erste Impuls ist der durch die Küvette laufende Impuls, der zweite Impuls der Referenzimpuls. Durch die Entfernung der Maxima der beiden Impulse wurde die Verzögerungszeit zu 22,8 ns bestimmt.



Figur 18 Oszillogramm mit Anregungs- und verzögertem Referenzimpuls
Der erste Impuls ist der Anregungsimpuls, der zweite der Referenzimpuls.
Vertikalablenkung: Leistung in relativen Einheiten.

Für die auf die Farbstofflösung auftreffende Leistung L_1 des ersten Impulses gilt:

$$L_1 = \frac{E_{Ph694}\ (W/Skt) \cdot A_1(Skt)}{T_{F2} \cdot \rho}$$

dabei ist E_{Ph694} die Empfindlichkeit der Photozelle für das Rubinlaserlicht

A_1 die Höhe des ersten Impulses der Figur18 in Skalenteilen

T_{F2} die Transmission der Filterkombinatiomn F_2 für das Rubinlaserlicht

ρ der Reflexionsfaktor des dielektrischen Spiegels S für das Rubinlaserlicht

Für die Skala des Referenzimpulses gilt:

$$S_R = \frac{L_1\ (W)}{A_2(Skt)}$$

A_2 ist die Höhe des zweiten Impulses in Figur 18 in Skalenteilen.

S_R (W/Skt) ist der Maßstab des Referenzimpulses.

Die Rubinriesenimpulse wurden auf das in (13) beobachtete Auftreten von Picosekundenimpulsen untersucht. In (13) war der Riesenimpuls von Einzelimpulsen mit einer Halbwertsdauer in der Größenordnung von Picosekunden und einer auf einige GW abgeschätzten Spitzenleistung überlagert.

Mit elektronischen Meßmethoden können solche Kurzzeitvorgänge nicht mehr verfolgt werden.Eine direkte Messung der Impulsdauer ist in (4,5) angegeben.

Sie beruht auf der durch 2-Photonenabsorption angeregten Fluoreszenz von Farbstofflösungen. Nach dieser Methode wurde in dem in Figur 19 wiedergegebenen Aufbau die Existenz von Picosekundenimpulsen in den Riesenimpulsen untersucht.

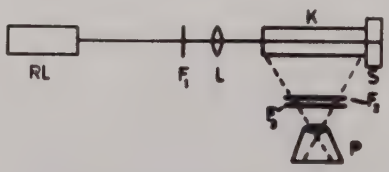


Fig. 19 Anordnung zur Messung von Picosekundenimpulsen.

RL Rubinlaser
F_1 Sperrfilter für das Blitzlampenpumplicht
L Bikonvexlinse, f=30 cm
K Farbstoffküvette
S Dielektrischer Spiegel
F_2 Sperrfilter für das Rubinlicht
F_3 Neutralglasfilter
P Kamera

Das Licht des Rubinlasers RL wird mit einer Linse L der Brennweite f=30 cm in der Küvette K fokussiert. Die Küvette ist mit dem Farbstoff 3-Acetylamino-5,8,10-sulfonsaures Pyren gefüllt. Der Farbstoff hat eine Absorptionsbande bei der halben Wellenlänge des Rubinlichts und fluoresziert im grünen Spektralbereich. Die Spur der grünen Fluoreszenz wird mit der Kamera P auf hochempfindlichem Polaroidfilm photographiert. An der Stelle wo sich ein hinlaufender und ein vom dielektrischen Spiegel S reflektierter Impuls über-

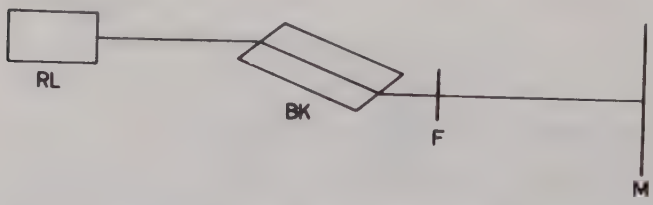
lagern, ist die Photonenstromdichte doppelt so groß wie an den anderen Stellen der Fluoreszenzspur. Da die 2-Photonenabsorption quadratisch mit der Photonenstromdichte wächst (14), wird an der Überlagerungsstelle eine wesentlich stärkere Fluoreszenz erwartet. Das Filter F_1 absorbiert das Licht der Blitzlampe, die zum Pumpen des Rubinlasers dient. Dieses Licht würde in der Farbstofflösung eine starke, über die Küvettenlänge gleichmäßige Fluoreszenz verursachen. Das Filter F_2 verhindert,daß an Staubteilchen oder anderen Inhomogenitäten gestreutes Rubinlicht in das Objektiv der Kamera gelangt. Durch verschiedene Blendenöffnungen und Neutralglasfilter F_3 wurde die Belichtung des Films variiert. Figur 20 zeigt eine Aufnahme der durch 2-Photonenabsorption angeregten Fluoreszenz.

Fig. 20 Aufnahme der durch 2-Photonenabsorption hervorgerufenen Fluoreszenz

Alle Aufnahmen zeigten über die Länge der Fluoreszenzspur eine gleichmäßige Helligkeitsverteilung. Hinweise für die Existenz von Picosekundenimpulsen im Riesenimpuls wie in (13) berichtet , konnten nicht gefunden werden.

C 2 a Richtcharakteristik

Die Richtcharakteristik der Brewsterwinkelküvette wurde mit einem IR Bildwandler durch visuelle Beobachtung der Ausleuchtung einer Mattscheibe nach Figur 21 beobachtet.



Figur 21 Anordnung zur Beobachtung der Richtcharakteristik

RL Rubinlaser
BK Farbstoffküvette
F Sperrfilter für das Rubinlicht
M Mattscheibe

Das Filter F dient als Sperrfilter für das Rubinlicht. Für geeignete Konzentrationen und ausreichende Anregungsleistungen, z.B. $c = 10^{-5} \frac{mol}{l}$ und 10 MW Anregungsleistung, war auf der Mattscheibe ein begrenzter, hell ausgeleuchteter Fleck um den Schnittpunkt der optischen Achse mit der Mattscheibe sichtbar. Die Berechnung der Divergenz durch Abschätzung der Fleckgröße bei einer Entfernung BK-M von 2m ergab einen in der Größenordnung des Öffnungswinkels der Brewsterwinkelküvette liegenden Wert. Helligkeit und geringer Öffnungswinkel der Farbstoffemission zeigen, daß es sich um stimulierte Emission handelt.

Wird durch Abschwächung der Anregungsleistung die Ausbildung der stimulierten Emission verhindert, dann erhält man eine diffuse Ausleuchtung der gesamten Mattscheibe.

C 2 a Zeitverhalten der stimulierten Emission

Der Übergang von spontaner zu stimulierter Emission läßt sich gut durch Messung der Impulsform verfolgen. Wegen der Abklingzeit der spontanen Fluoreszenz, die für den Farbstoff DTTC etwa 2 ns beträgt (6), ist der Impuls der spontanen Fluoreszenz als Faltung aus Anregungsimpuls und Abklingfunktion länger als der Anregungsimpuls. Der erste Impuls im Oszillogramm a der Figur 22 zeigt die spontane Emission, der zweite Impuls den Referenzimpuls. Wird die Anregungsleistung erhöht, dann wächst aus dem Impuls der spontanen Fluoreszenz ein schmaler Höcker, der bei weiterer Steigerung der Anregungsleistung groß gegen den Impuls der spontanen Emission wird, siehe Figur 22 b,c . Der schmale Impuls entsteht durch Verstärkung der spontanen Emission durch stimulierte Emission, Seine Halbwertsbreite nimmt mit steigender Anregungsleistung zu und nähert sich bei hohen Anregungsleistungen der Halbwertsbreite des Anregungsimpulses, Figur 22d.

Diese Beobachtungen stimmen im Wesentlichen mit den vergleichbaren Messungen eines Laseroszillators

überein (Seite 20). Ein Unterschied in der Impulsform ist nahe der Schwelle festzustellen. Liegt die Pumpleistung des Laseroszillators knapp oberhalb der Schwellpumpleistung, dann sind die Farbstofflaserimpulse deutlich strukturiert (Seite 21). Die Struktur der Impulse kann durch das Einschwingverhalten des Laseroszillators erklärt werden (15).

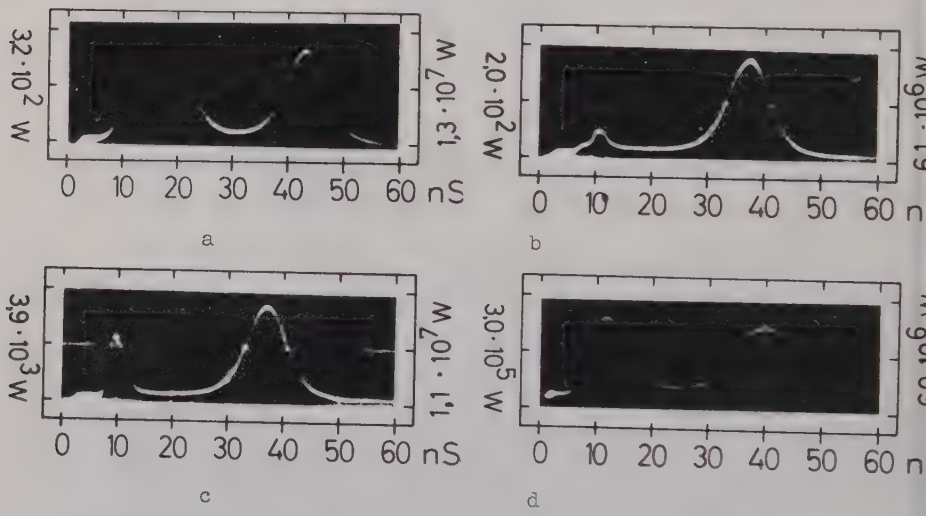


Fig. 22 Oszillogramme mit Farbstoffemissions- und Anregungsimpuls

a links: spontane Emission $c = 2{,}0 \cdot 10^{-6} \frac{mol}{l}$

b links: Einsatz der stimulierten Emission $c = 4{,}0 \cdot 10^{-5} \frac{mol}{l}$

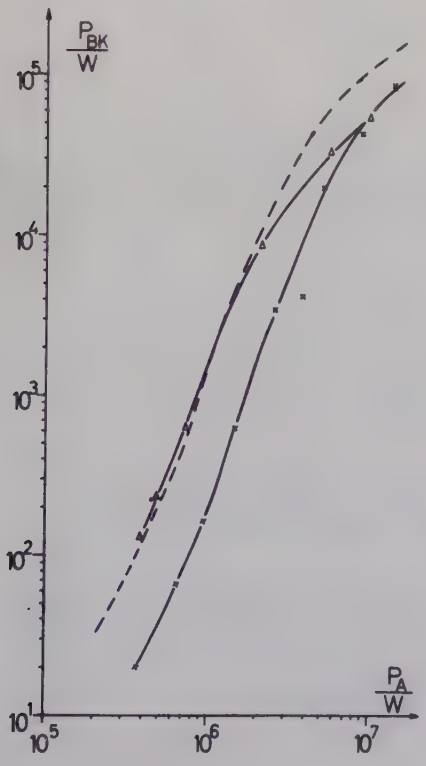
c links: wie 11b jedoch wurde die Anregungsleistung von $6{,}1 \cdot 10^{6}$W (11b) auf $1{,}1 \cdot 10^{7}$W (11c) erhöht

d die stimulierte Emission ist voll ausgebildet $c = 1{,}0 \cdot 10^{-5} \frac{mol}{l}$

Die Leistung im Impulsmaximum ist jeweils am Rand aufgetragen. Der rechte Impuls ist der Referenzimpuls.

C 2 c Leistungsmessung

In Figur 23 ist eine Darstellung der Spitzenleistung der stimulierten Emission gegen die Spitzenleistung des Anregungslichts wiedergegeben. Figur 23 wurde durch Auswertung einer größeren Zahl von Oszillogrammen wie sie in Figur 22 gezeigt sind, erhalten. Als Parameter wurde die Kleinsignaltransmission der Farbstofflösung T_o verändert. Diese wurde, wie in Abschnitt C2e angegeben, bei Anregung mit stark abgeschwächten Rubinriesenimpulsen gemessen.

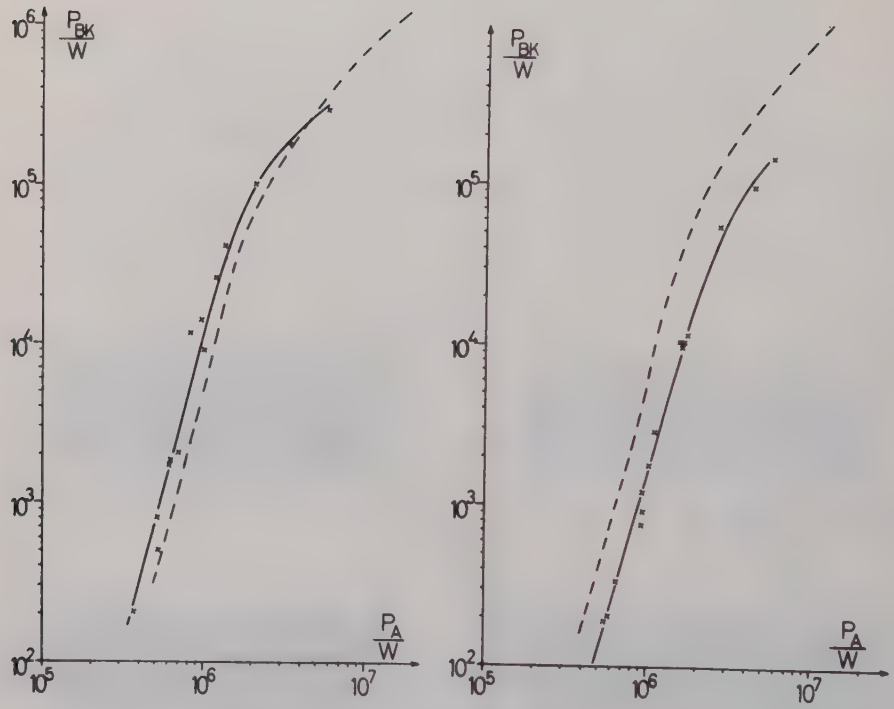


23a

T_o = 8,7 · 10^{-2}

x Emission in Richtung 2 (Figur 25)

Δ Emission in Richtung 1 (Figur 25)



Figur 23 Leistung der stimulierten Emission in Abhängigkeit von der Anregungsleistung

P_{BK} Leistung der stimulierten Emission

P_A Anregungsleistung

×, Δ Meßpunkte

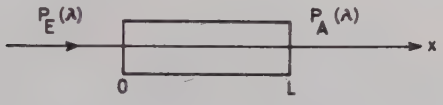
die durchgezogene Linie verbindet die Meßpunkte, die gestrichelte Linie ist die in Abschnitt D berechnete Funktion.

Die Leistung der stimulierten Emission steigt nichtlinear mit der Pumpleistung an. Eine quantitative Behandlung erfolgt in Abschnitt D.

Um den Einfluß der Konzentration auf die Leistung der stimulierten Emission abschätzen zu können, muß man die Verstärkung V einer durch die Küvette laufenden Lichtwelle der Leistung $P_E(\lambda)$ betrachten. Es gilt

$$(1)\quad P_A(\lambda) = P_E(\lambda) \cdot e^{V(\lambda)}$$

$P_A(\lambda)$ ist die Leistung der durch stimulierte Emission verstärkten Lichtquelle am Ausgang des Verstärkers, $P_E(\lambda)$ die Eingangsleistung (Figur 24).



Figur 24 Verstärkermodell

$P_E(\lambda)$ ist die Eingangsleistung
$P_A(\lambda)$ ist die Ausgangsleistung
x ist die Koordinate der Ausbreitungsrichtung
L ist die Länge des Verstärkers

$V(\lambda)$ ist eine Funktion der Farbstoffeigenschaften, der Küvettenlänge und der Konzentration. Für $V(\lambda)$ gilt Gleichung (2).

$$(2)\quad V(\lambda) = \int_0^L \left\{\sigma_s(\lambda) \cdot m_2(x) - \sigma_A(\lambda) \cdot m_1(x)\right\} dx$$

$\sigma_s(\lambda)$ ist der Wirkungsquerschnitt für stimulierte Emission.
$\sigma_A(\lambda)$ ist der Wirkungsquerschnitt für Absorption.
$m_2(x)$ ist die Molekülkonzentration im angeregten Zustand.
$m_1(x)$ ist die Molekülkonzentration im Grundzustand.

$\sigma_s(\lambda)$ und $\sigma_A(\lambda)$ können, wie auf Seite 59 näher ausgeführt, aus dem Fluoreszenz- und Absorptionsspektrum von Seite 9 entnommen werden.

$m_2(x)$ und $m_1(x)$ werden durch die Pumplichtleistung bestimmt.

Die im Integral $\int_0^1 \sigma_A(\lambda) \cdot m_1(x) \cdot dx$ zusammengefaßte Reabsorption ist der entscheidende Faktor für den Einfluß der Konzentration auf die Verstärkung.

Ist bei festgehaltener Pumpleistung die Konzentration der Farbstofflösung so eingestellt, daß bereits der größte Teil der Pumplichtleistung bei Durchlaufen der Küvette absorbiert wird, dann bewirkt eine weitere Konzentrationserhöhung nur noch eine Zunahme von $\int_0^1 m_1(x)dx$ während die Zunahme von $\int_0^1 m_2(x) \cdot dx$ dagegen gering ist. Das Ergebnis ist eine Verminderung der Leistung der stimulierten Emission. Wird die Konzentration so erhöht, daß

$$\sigma_A \int_0^1 m_1(x)dx \quad > \quad \sigma_S \int_0^1 m_2(x)dx$$

wird, dann wird in der Versuchsanordnung von Figur 15 keine stimulierte Emission beobachtet.

Erweitert man Gleichung (1) zu

(3) $$P_A(\lambda) = P_E(\lambda)\, e^{V(\lambda)} - \beta$$

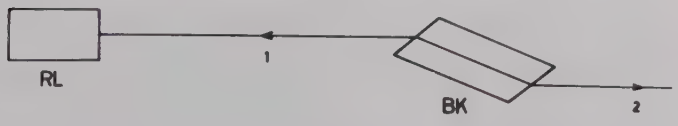
wo in β die Verluste innerhalb der Farbstofflösung wie z.B. durch Streuung an Inhomogenitäten zusammengefaßt sind, kann man das Ausbleiben der stimulierten Emission bei zu niedrigen Konzentra-

tionen erklären. Bei sehr niedrigen Konzentrationen und großen Pumpleistungen darf $m_2(x) \gg m_1(x)$ angenommen werden. Setzt man $m_o(x)$ für die Gesamtkonzentration, dann ist $m_o(x) \approx m_2(x)$ und die zur Verstärkung der spontanen Emission notwendige Mindestkonzentration der Farbstofflösung ergibt sich aus der Bedingung

$V(\lambda) > ß$ daraus folgt $\sigma_s(\lambda) \cdot m_o \cdot l > ß$

Eine Berechnung der Konzentrationsabhängigkeit der Wellenlänge der stimulierten Emission der Farbstofflösung mittels Gleichung (2) ist in (16) zu finden.

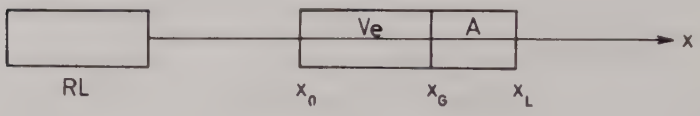
In Figur 23a ist die Leistung der stimulierten Emission in Richtung auf den Rubinlaser und die entgegengesetzte Richtung gemäß Figur 25 aufgetragen.



Figur 25 Wahl der Emissionsrichtungen
RL Rubinlaser
BK Farbstoffküvette

Bei festgehaltener Anregungsleistung ist die Leistung der stimulierten Emission in Richtung 1 größer als die Leistung der stimulierten Emission

in Richtung 2. Zur Erklärung dieser Unsymmetrie betrachten wir die Verstärkung für eine in x-Richtung laufende Welle gemäß einer nach Figur 26 gepumpten Farbstofflösung.



Figur 26 Einteilung der Farbstofflösung in einen verstärkenden Teil Ve und einen abschwächenden Teil A
x Koordinate der Ausbreitungsrichtung
RL Rubinlaser

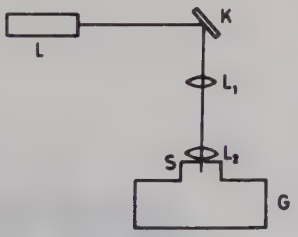
Für V gilt Gleichung (2) auf Seite 39 . Die vom Pumplicht erzeugte Molekülkonzentration $m_2(x)$ ist eine monoton fallende Funktion für $x_0 \leq x \leq x_1$. Die Farbstofflösung kann in einen verstärkenden Teil, in Figur 26 mit Ve bezeichnet und einen absorbierenden Teil $x_G \leq x \leq x_1$, in Figur 26 mit A bezeichnet, aufgeteilt werden. Die Koordinate x_G ergibt sich aus der Bedingung

$$(4) \qquad \sigma_s \int_{x_G}^{x_1} m_2(x) \cdot dx = \sigma_A \int_{x_G}^{x_1} m_1(x) \cdot dx$$

(4) drückt aus, daß für $x_G \leq x \leq x_1$ $V(\lambda) < 0$ ist und damit für $x_G \leq x \leq x_1$ Absorption erfolgt. Die im Bereich $x_0 \leq x \leq x_G$ erzeugte stimulierte Emission gelangt daher ohne Abschwächung in Richtung 1, während die in Richtung 2 laufende stimulierte Emission beim Durchgang durch A abgeschwächt wird.

C 2 d Spektrum der stimulierten Emission

Die Spektren wurden mit einem hochauflösendem Gitterspektrographen aufgenommen (3/4 m Czerny-Turner). Die lineare Dispersion für den Spektralbereich von 700 nm bis 800 nm betrug bei Verwendung eines Gitters mit 1200 Furchen mm^{-1}, 10 $Å \cdot mm^{-1}$. Mit der in Figur 27 dargestellten Beleuchtungseinrichtung wird eine homogene Ausleuchtung des Gitters erreicht und Zerstörung des Spalts vermieden.



Figur 27 Beleuchtungseinrichtung des Spektrographen

L Lichtquelle
K Streukörper
S Spektrographenspalt
G Gitterspektrograph
L_1 bildet K auf S ab
L_2 bildet L_1 auf das Gitter des Spektrographen ab

Der Laserstrahl trifft auf den Streukörper K, einen mit Magnesiumoxid bedeampften Metallkörper.

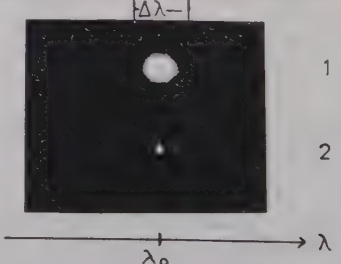
Die Linse L_1 bildet den Streukörper auf den Spalt des Spektrographen ab, die Linse L_2 bildet L_1 auf das Gitter des Spektrographen ab.

Die Auswertung der Plattenaufnahmen erfolgte wahlweise mit einem Komparator oder einem registrierendem Photometriergerät.

Als Eichspektrum wurde das Linienspektrum einer Xenon Niederdrucklampe aufgenommen.

Die Konstruktion der Küvette und die Laufzeitentkopplung von Rubinlaser und Brewsterwinkel-Küvette verhindern Rückkopplung durch Reflexion an Grenzflächen und damit die Existenz diskreter Resonatormoden. Es wird daher ein kontinuierliches Spektrum der stimulierten Emission erwartet.

Figur 28 zeigt Spektren der stimulierten Emission, welche in dem auf Seite 43 beschriebenen Aufbau aufgenommen wurden.



λ_o = 8100 Å

$\Delta\lambda$ = 100 Å

Fig. 28 Mit dem Gitterspektrographen aufgenommene Photoplatte in Originalgröße
1) Anregungsleistung $1 \cdot 10^7$ W
2) Anregungsleistung $3{,}9 \cdot 10^6$ W
Konzentration der Farbstofflösung $c = 2{,}0 \cdot 10^{-3} \frac{mol}{l}$
Lineare Dispersion 10 Å·mm^{-1}

Das Bild von Figur 28 ist eine Kopie einer Photoplatte in Originalgröße. Die lineare Dispersion des Gitterspektrographen beträgt 10 $\mathring{A} \cdot mm^{-1}$. Das Zentrum der stimulierten Emission der $2{,}0 \cdot 10^{-5}$ molaren Lösung des Farbstoffes DTDC in DMSO liegt bei 810 nm. Bei der Aufnahme 1 betrug die Pumplichtleistung $1{,}0 \cdot 10^{7}$ W, bei der Aufnahme 2 wurde die Pumplichtleistung auf $3{,}9\ 10^{6}$ W abgeschwächt. Die Abnahme der Bandbreite mit Verringerung der Pumplichtleistung wurde bereits auf Seite 15 untersucht.

Figur 29 zeigt eine Ausmessung der Photoplatte von Figur 28 im Densitometer.

Fig. 29 Densitogramm von Fig. 28 1 und 2

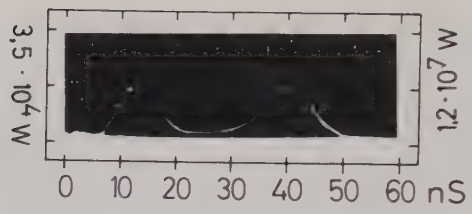
Im Rahmen des Auflösungsvermögens des Spektrographen und des Densitometers ist das Spektrum der stimulierten Emission der in der Brewsterwinkel-Küvette enthaltenen Farbstofflösung kontinuierlich.

Das Maximum der Fluoreszenzbande liegt bei 610 nm. Für kleinere Konzentrationen kann das Maximum der stimulierten Emission nur nach kürzeren Wellenlängen verschoben werden. Da das Maximum der stimulierten Emission bei der $2{,}0 \cdot 10^{-5}$ molaren Lösung schon im Maximum des spontanen Fluoreszenzspektrums liegt, die Absorption nach kürzeren Wellenlängen aber stark ansteigt, bleibt für alle niedrigeren Konzentrationen die spektrale Lage des Maximums der stimulierten Emission praktisch unverändert.

C 2 e Transmission der Farbstofflösung

Es wurde die Transmission der in der Brewsterwinkelküvette enthaltenen Farbstofflösung für Rubinriesenimpulse in Abhängigkeit von der Spitzenleistung, mit der Kleinsignaltransmission T_o als Parameter, gemessen. Die Messungen wurden direkt im Anschluß an die Leistungsmessung der Farbstoffemission ausgeführt.

Die Transmissionsmessungen wurden ebenfalls in der Versuchsanordnung von Figur 13 durchgeführt. Der verzögerte Referenzimpuls gibt wieder die Bestrahlungsstärke des auftreffenden Impulses an. In die Filterkombinationen F_1 und F_3 in Figur 13 wurden Interferenzfilter für die Wellenlänge des Rubinlaserlichts hinzugefügt, um sicher zu stellen, daß nur das Rubinlicht von der Photozelle registriert wurde. Die relativ geringe Empfindlichkeit der Kombination Photozelle -Oszillograph setzt für die Kleinsignaltransmission der untersuchten Farbstofflösung eine untere Schranke. Impulse mit einer Spitzenleistung von weniger als 10^2 W können nicht mehr einwandfrei registriert werden. In Figur 30 ist ein Oszillogramm mit auftreffendem und durchgehendem Rubinriesenimpuls wiedergegeben.

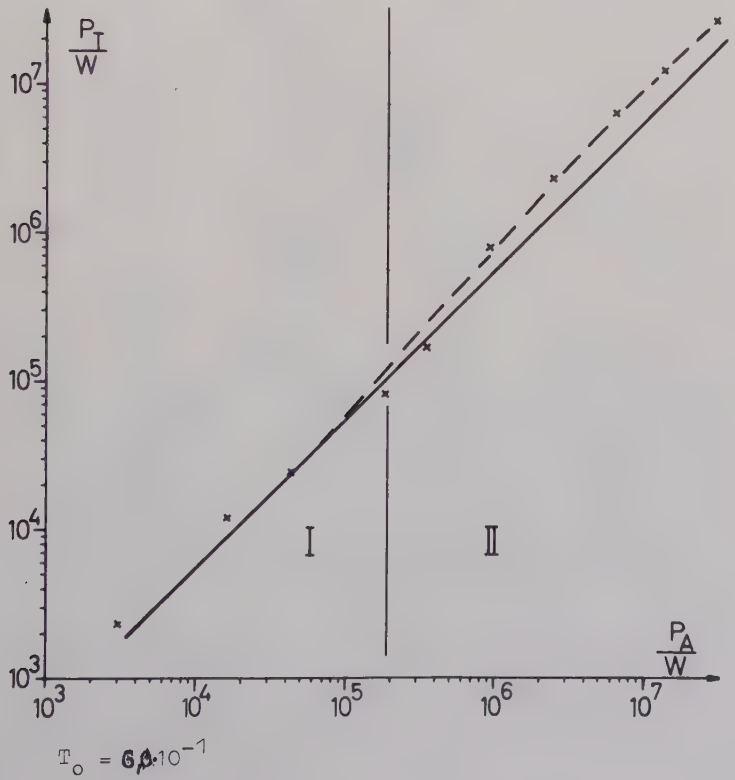


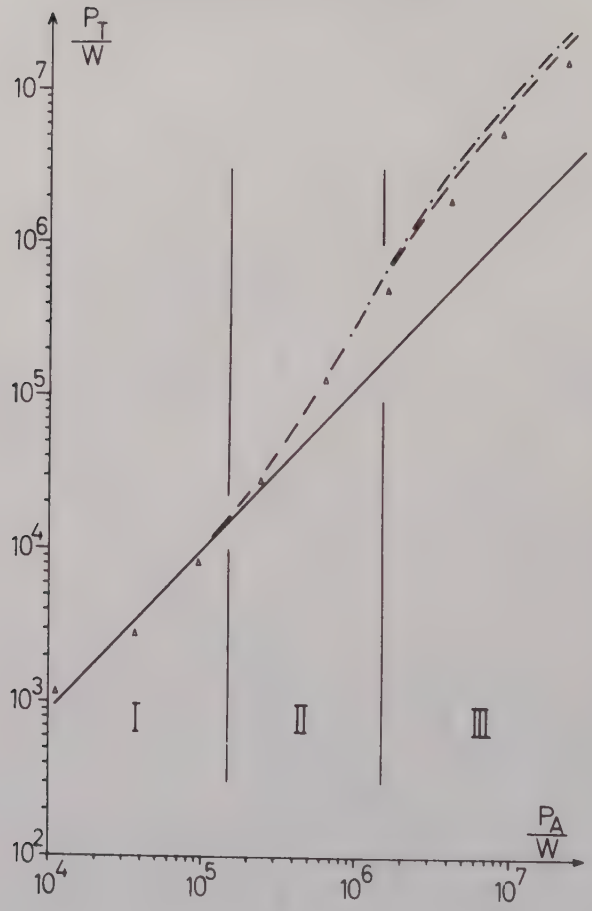
Figur 30 Oszillogramm mit durchgehendem und auftreffendem Rubinriesenimpuls.
Horizontalablenkung 10 ns/Skt.
Links: durchgehender Impuls
Rechts: auftreffender Impuls
Neben den Impulsen ist die Spitzenleistung aufgetragen.
Konzentration der Farbstofflösung $1{,}5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

Da die Impulsform im wesentlichen unverändert bleibt, ist für die Impulsdauer von ≈ 10 ns die Absorption der Farbstofflösung keinen meßbaren Schwankungen unterworfen.
Die Spitzenleistung des durchgehenden Impulses wurde in Abhängigkeit von der Spitzenleistung des auftreffenden Impulses in Figur 31 für verschiedene Kleinsignaltransmissionen dargestellt.

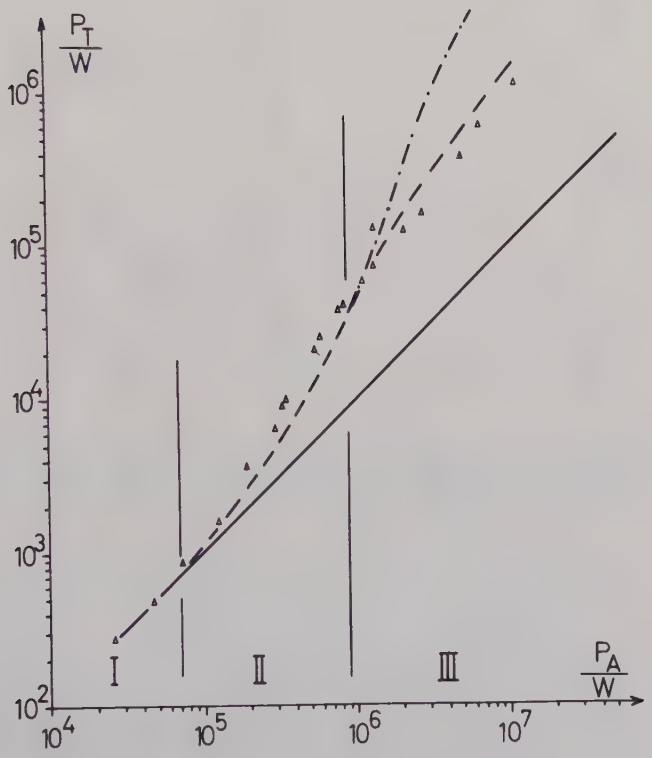
Figur 31 a - d Spitzenleistung P_T des durchgehenden Lichts in Abhängigkeit von der Spitzenleistung P_A des auftretenden Lichts.

P_T durchgehende Leistung
P_A auftreffende Leistung
T Transmission der Farbstofflösung
T_o Kleinsignaltransmission
\+ Meßpunkte
·—·— Transmission berechnet nach Gleichung(16)
— — — Transmission berechnet nach Gleichung(19)
Die Gerade stellt das Beersche Gesetz dar.

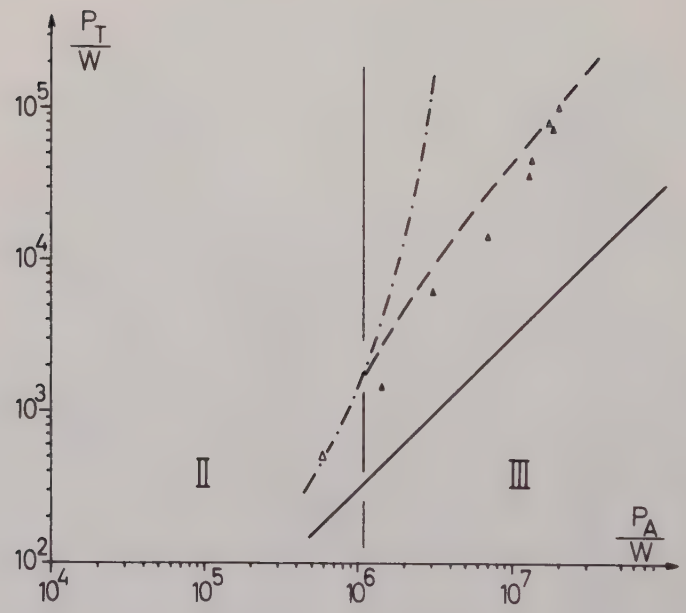




$T_o = 8,7 \cdot 10^{-2}$



$T_o = 1{,}0 \cdot 10^{-2}$



$T_o = 3{,}1 \cdot 10^{-4}$

Die Absorption von Farbstofflösungen ist, wenn man von der Absorption in höher angeregte Zustände absieht, der Molekülkonzentration im Grundzustand proportional. Die Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke kann in drei Abschnitte eingeteilt werden:

Im ersten Abschnitt I ist die einfallende Leistung so gering, daß die Molekülkonzentration in den ange-

regten Zuständen klein gegen die Gesamtkonzentration m_o ist, dann gilt $m_1 \approx m_o$, die absorbierte Leistung wächst linear mit der einfallenden Leistung, es gilt das Beersche Gesetz. In diesem Fall wächst die durchgehende Leistung linear mit der auftreffenden Leistung.

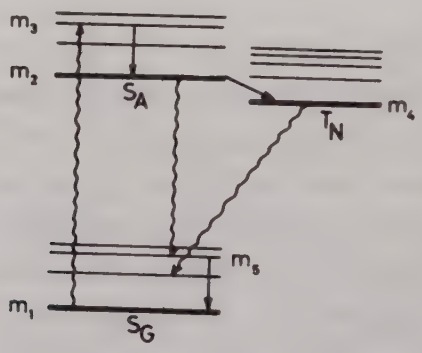
Im zweiten Abschnitt II ist die einfallende Leistung so groß, daß m_2 nicht mehr gegenüber m_o vernachlässigt werden kann. Jetzt wird die Zunahme der absorbierten Leistung bei noch weiter wachsender Einfallsleistung geringer, die durchgehende Leistung wächst überproportional zur auftreffenden Leistung.

Im dritten Abschnitt III wird die von der einfallenden Leistung erzeugte Inversion so groß, daß die stimulierte Emission die spontane Emission überwiegt. Dadurch wird die Verweildauer der Moleküle im angeregtn Zustand stark verkürzt und der Grundzustand wieder stärker aufgefüllt. Das bedeutet, daß der überproportionale Anstieg der durchgehenden Leistung begrenzt wird.

Diese drei Abschnitte sind in Figur 31 gut zu unterscheiden.

D1 Übergänge im Termschema des Farbstoffmoleküls bei der Wechselwirkung mit Licht

Figur 32 zeigt das Termschema eines organischen Farbstoffmoleküls.



Figur 32 Termschema des Farbstoffmoleküls

S_G	Singulettgrundzustand
S_A	Angeregter Singulettzustand
T	Triplettzustand
m_i	Molekülkonzentrationen

Die stark ausgezogenen Linien stellen die Elektronengrundzustände dar. Darüber liegen die Niveaus der Vibrationszustände. Zwischen benachbarten Vibrationszuständen liegt eine große Zahl von Rotationszuständen. Für die Energiedifferenz ΔE zwischen benachbarten Elektronen-, Vibrations- und

Rotationszuständen gilt:

$$\Delta E_{Elektron} \gg \Delta E_{Vibration} \gg \Delta E_{Rotation}$$

Die durchgezogenen Linien stellen strahlungslose Übergänge, die wellenförmigen Linien Übergänge unter Mitwirkung von Strahlung dar.
Bei Zimmertemperatur ist nach der Boltzmannverteilung der größte Teil der Moleküle im Vibrationsgrundzustand S_G.

Unter dem Einfluß eines Photonenstroms der Frequenz ν_A werden Übergänge von S_G in einen angeregten Singulettzustand $S_G=S_G + h\nu_A$ induziert. Durch Stoßübertragung der Vibrationsenergie von einem angeregten Molekül auf ein Lösungsmittelmolekül, im weiteren als Vibrationsrelaxation V_R bezeichnet, gelangt das angeregte Molekül in den Vibrationsgrundzustand des angeregten Elektronenzustandes S_A . Die Relaxationszeit für Vibrationsrelaxation liegt in der Größenordnung von 10^{-13}s bis 10^{-11}s .
Vom niedrigsten angeregten Singulettzustand S_A kann das Molekül durch spontane oder stimulierte Emission eines Photons der Energie $E_s = h\nu_s < h\nu_A$ in einen Vibrationszustand des Singulettgrundzustandes übergehen. Die Abklingdauer der spontanen Emission liegt bei den betrachteten Farbstoffen in der Größenordnung von 10^{-9}s . Durch Vibrationsrelaxation fällt

das Molekül von dort wieder in den Grundzustand S_G zurück.

Ein mit der spontanen Emission konkurrierender Prozeß ist der strahlungslose Übergang in den metastabilen Triplettzustand T . Der Mechanismus dieses Übergangs beruht auf der Kopplung der Vibrationszustände von T und S_A . Triplett - Singulett Übergänge sind um einen Faktor 10^{-5} bis 10^{-6} weniger wahrscheinlich als Singulett-Singulett Übergänge.
Da aber die Zeit für strahlungslose Vibrationsübergänge in der Größenordnung von 10^{-13}s liegen kann, kommen für spinverbotene Übergänge Relaxationszeiten von 10^{-8}s bis 10^{-7} s in Frage.
Die Abklingzeit des metastabilen Triplettzustandes liegt je nach Molekül und Umgebung bei 10^{-6}s bis 1s .

Die Sättigung des Absorptionsübergangs kann grundsätzlich auf zwei Wegen erfolgen (17) ;

1.) Gleichbesetzung der Niveaus 1 und 3 . Dann ist die Zahl der Absorptionsübergänge $1 \longrightarrow 3$ pro Zeiteinheit gleich der Zahl der stimulierten Emissionsübergänge $3 \longrightarrow 1$.
Die Photonenstromdichte der durchgehenden Strahlung bleibt unverändert, die Farbstofflösung ist transparent.

2.) Entleerung des Grundzustandes 1 . Die Absorptionsrate ist proportional zur Anzahl der Moleküle im

Grundzustand; findet keine Absorption in höher angeregte Zustände statt, dann wird durch Entleerung des Grundzustandes , z. B. durch Überführung von Molekülen in andere Zustände, die Lösung transparent.

D 2 Aufstellung der Differentialgleichung für die zeitliche Änderung der Besetzungszahlen

Das zeitliche Verhalten der Molekülkonzentrationen m_i in den verschiedenen Zuständen i wird durch ein System gekoppelter Differentialgleichungen (1) bis (5) beschrieben.

Für eine optisch dünne Schicht gilt:

(1) $dm_1/dt = -P_A \cdot \sigma_A \cdot m_1/3 + m_5/\tau_2 + m_4/\tau_4 + P_A \cdot \sigma_A \cdot m_3/3$

(2) $dm_2/dt = -I_s \cdot \sigma_s \cdot m_2/3 + m_3/\tau_2 - m_2/\tau_1 - m_2/\tau_3$

(3) $dm_3/dt = P_A \cdot \sigma_A \cdot m_1/3 - m_3/\tau_2 - P_A \cdot \sigma_A \cdot m_3/3$

(4) $dm_4/dt = m_2/\tau_3 - m_4/\tau_4$

(5) $dm_5/dt = m_2/\tau_1 + I_s \cdot \sigma_s \cdot m_2/3 - m_5/\tau_2$

Darin ist:

P_A die Photonenstromdichte des Anregungslichts

σ_A der Wirkungsquerschnitt der Moleküle für die Wellenlänge des Anregungslichts bei Parallelstellung von Übergangsmoment und elektrischem Vektor des Anregungslichts. Der Faktor 1/3 vor dem Wirkungsquerschnitt in den Gleichungen (1) bis (5) berücksichtigt die statistische Verteilung der

Moleküle.

σ_s ist der Wirkungsquerschnitt für stimulierte Emission bei der Wellenlänge der Superstrahlung.

I_s ist die Photonenstromdichte der stimulierten Emission

τ_i sind die verschiedenen Relaxationszeiten.

τ_1 natürliche Lebensdauer des angeregten Zustands S_A

τ_2 Vibrationsrelaxationszeit

τ_3 Relaxationszeit für den $S_A \rightarrow T$ Übergang

τ_4 Triplettrelaxationszeit $T \rightarrow S_G$

D 3 Gleichgewichtslösung für einen bestimmten Farbstoff und Anregungsimpuls

Im folgenden werden Näherungslösungen dieses Differentialgleichungssystems für die bei organischen Farbstoffen vorliegenden Größenordnungen der Parameter σ_i, τ_i und Anregung mit Riesenimpulsen diskutiert.

Der im experimentellen Teil der Arbeit verwendete Farbstoff DTTC hat die Wirkungsquerschnitte

$\sigma_A = 5{,}5 \cdot 10^{-16}$ cm^2 bei der Wellenlänge des Anregungslichts

$\sigma_s = 2{,}28 \cdot 10^{-15}$ cm^2 für die Wellenlänge im Maximum des Fluoreszenzspektrums

und die Relaxationszeiten

$\tau_1 \approx 5$ ns $\quad\quad \tau_2 \ll \tau_1, \tau_3$

$\tau_3 \approx 3{,}3$ ns $\quad\quad \tau_4 \gg \tau_1, \tau_3$

τ_1 und τ_3 wurden aus der Fluoreszenzabklingdauer $\tau \approx 2$ ns (G) und der Quantenausbeute $\Pi \approx 40\%$

berechnet nach $\tau = \tau/\tau_1$, $1/\tau = 1/\tau_1 + 1/\tau_2$

σ_A wurde [illegible] nach

$$\sigma_A = 3 \cdot 2{,}303 \varepsilon c \cdot 1000 / (c \cdot L)$$ berechnet.

Hierin ist

- ε der molare dekadische Extinktionskoeffizient bei der Wellenlänge $\lambda = 694$ nm
- c die Konzentration der Farbstofflösung
- L die Loschmidtsche Konstante

[illegible] spontanen Fluoreszenzspektrum, wie es üblicherweise in Spektrofluorometern registriert wird, ist der in ein Wellenlängenintervall $d\lambda$ fallende Teil $dI/d\lambda$ der Fluoreszenzleistung in Abhängigkeit von λ aufgetragen. Der Wirkungsquerschnitt der stimulierten Emission kann aus dem spontanen Fluoreszenzspektrum nach

$$\sigma_s = \text{const.} \lambda^5 \cdot dI/d\lambda$$

mit der Nebenbedingung $\sigma_{A\max} = \sigma_{s\max}$

berechnet werden.

Als Anregungslicht wurde die Emission eines im Riesenimpulsbetrieb arbeitenden Rubinlasers benutzt. Die Zeitabhängigkeit der Photonenstromdichte P kann näherungsweise durch eine Gaußsche Funktion beschrieben werden:

(6) $$P = P_A \cdot \exp(-t^2/T^2)$$

P_A ist die Leistung im Impulsmaximum, $T \approx 5$ ns

Die Leistung der Riesenimpulse wurde im Abschnitt C zwischen 10^3 W und $3 \cdot 10^7$ W variiert. Aus Gleichung

(3) kann für ein 3 Niveau System, wie es in Figur 32 dargestellt ist, mit obigen Werten abgeschätzt werden, daß bei den verwendeten Anregungsleistungen Sättigung der Absorption durch Gleichbesetzung der Niveaus 1 und 3 nicht vorliegt: Soll die stimulierte Emission $P_A \sigma_A \cdot m_3/3$ mit der Vibrationsrelaxation m_3/τ_2 konkurrieren, dann muß $P_A > 3/(\sigma_A \tau_2)$ sein. Da τ_2 in der Größenordnung 10^{-12} s liegt und bei organischen Farbstoffen σ_A in der Größenordnung von 10^{-15} cm^2 liegt, erhält man

$$P_A > 3 \cdot 10^{27} \text{ Quanten} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1},$$

das entspricht einer Leistung von $\approx 10^9$ W.
Bei den in dieser Arbeit erreichten Anregungsleistungen von maximal $3 \cdot 10^7$ W wird die Sättigung der Absorption folglich durch Entleerung des Grundzustandes bewirkt.

Die Gleichgewichtskonzentrationen m_3, m_5 können wegen der schnellen Vibrationsrelaxation gegenüber m_1, m_2, m_4 vernachlässigt werden. Für die Konzentration m_o der Farbstofflösung gilt dann

(7) $$m_o = m_1 + m_2 + m_4$$

Der Term m_4/τ_4 kann ebenfalls vernachlässigt werden, da τ_4 groß gegen die Impulsdauer ist.

Aus Gleichung (4) erhält man die Anzahl der während der Dauer des Anregungsimpulses in den Triplettzustand übergegangenen Moleküle.

(8) $$m_4(t) = \int_{-\infty}^{t} m_2(t)/\tau_3 \cdot dt$$

Da bei den Absorptionsmessungen stets die Impulsmaxima ausgewertet werden, interessiert speziell $m_4(t)$ für t=0 . (siehe Gleichung (6)) Aus den Gleichungen (3),(8) folgt $m_4(0) \approx \int_{-T}^{0} m_2(t)/\tau_3 \cdot dt$ da τ_3 die Zeit ist, in der m_4 um $m_2 \cdot \exp(-1)$ anwächst und $\tau_3 \approx T$, ist $m_2(-T) \ll m_2(0)$ und $m_4(0)$ darf für kurze Anregungsimpulse als klein gegen $m_1(0) + m_2(0)$ betrachtet werden. Aus Gleichung (7) $\Rightarrow$

(7a) $$m_0 \approx m_1 + m_2 \quad \text{für } t \leq 0$$

Für die weitere Lösung des Differentialgleichungssystem (1) bis (5) ist die Frage zu klären, wann bei Impulsanregung der stationäre Zustand betrachtet werden darf. Das ist erlaubt, wenn der Lichtimpuls sich während der effektiven Lebensdauer der Molekülle im angeregten Zustand

(9) $$1/\tau = 1/\tau_1 + 1/\tau_3$$

nicht wesentlich ändert. Da im vorliegenden Fall $\tau \approx 2$ ns und die Breite des Impulses $2T \approx 10$ ns, ist diese Voraussetzung als noch hinreichend erfüllt zu betrachten, insbesondere, wenn, wie im Folgenden allgemein durchgeführt, $m_i(t)$ bei t=0 betrachtet wird, da in der Umgebung des Impulsmaximums die zeitliche Änderung am geringsten ist. Damit gilt

$$dm_2/dt = 0 = dm_3/dt$$

(2) und (3) oben eingesetzt, ergibt

$(\ldots) = -(P_A \cdot \sigma_A/3 + 1/\tau_2 + 1/\tau_S) = {}_A\sigma_A/m_1 - (1/\tau_2 + P_A \cdot \sigma_A/3)m_1$

Es ist $1/\tau_2 \ll P_A \cdot \sigma_A/3$ (siehe oben)

(9) in (7a) und (7a) in (10) eingesetzt ergibt

nach m_1 aufgelöst:

(11) $m_1 = m_o/(1+(P_A \cdot \sigma_A \cdot \tau/3)/(1+I_S \cdot \sigma_S \cdot \tau/3))$

Es wird die Sättigungsphotonenstromdichte

(12) $P_s = 3/(\sigma_A \tau)$ eingeführt.

P_s ist die Leistung, bei der $m_1 = m_o/2$ für $I_S \ll 3/(\sigma_S \tau)$ wird. (12) in (11) eingesetzt ergibt

(13) $m_1 = m_o/(1+P_A/(P_s(1+I_S \cdot \sigma_S \cdot \tau/3)))$

X sei die Koordinate der Ausbreitungsrichtung der Lichtwelle und I_S als Konstant vorgegeben. In einer Schicht der Dicke dx wird P um dP verändert.

$dP = (-m_1 \cdot \sigma_A/3)Pdx = (-m_o/(1+1/(P_s(1+I_S \sigma_S \tau/3)))\sigma_A/3)Pdx$

Integration dieser Differntialgleichung für $0 \leq x \leq L$

mit den Randbedingungen $P=P_A$ für $x=0$

$P=P_T$ für $x=L$ gibt

(14) $\ln(P_A/P_T) = \sigma_A m_o L/3 + (P_T - P_A)/P_s(1+I_S \sigma_S \tau/3)$

In Gleichung (14) ist $P_T/P_A = T$ die Transmission der Farbstofflösung. Setzt man $T_o = \exp(-\sigma_A m_o L/3)$ ein, so erhält man

(15) $\ln(T_o/T) + P_A(1-T)/(P_s(1+I_S \cdot \sigma_S \cdot \tau/3)) = 0$

Gleichung (15) ist eine implizite Gleichung für T als Funktion von P_A. Für $I_s=0$ ist Gleichung (15) identisch mit der in der Literatur (17-22) angegebenen Transmissionsformel

(16) $\quad \ln(T_0/T) + P_A(1-T)/P_s = 0$

Für die Grenzfälle $P_A \ll P_s$ wird $T \approx T_0$ (a)

$P_A \gg P_s$ wird $T \approx 1$ (b)

Die Berücksichtigung der stimulierten Emission ändert an (a) nichts, da $I_s=I_s(P_A)$ für kleines P_A vernachlässigt werden kann. Kommt jedoch I_s in die Größenordnung $3/(\sigma_s\tau)$ was einer Photonenstromdichte von $\approx 10^5$ W entspricht, dann wird (b) ungültig, die nach (15) berechnete Transmission ist für großes P_A kleiner als die nach (16) berechnete.

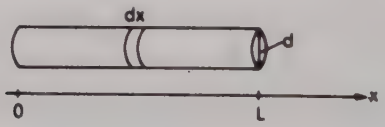
Im allgemeinen sind I_s und σ_s Funktionen der Wellenlänge. In Gleichung (15) muß dann $I_s\cdot\sigma_s\tau/3$ ersetzt werden durch $(\tau/3)\int_\lambda (\sigma_s(\lambda)\cdot I_s(\lambda)/d\lambda)\, d\lambda$

Hierin ist $I_s(\lambda)/d\lambda$ die spektrale Photonenstromdichte der stimulierten Emission. Der Integrationsbereich von λ erstreckt sich dabei über die Fluoreszenzbande.

D 4 Modell zur Berechnung der Superstrahlung

Im folgenden wird mit Hilfe eines einfachen Modells die spektrale Photonenstromdichte der stimulierten Emission am Ausgang der Brewsterwinkelküvette berechnet. Im Gegensatz zu der stimulierten Emission von Laseroszillatoren wird die in einer rückkopplungsfreien Anordnung erzeugte stimulierte Emission in der Literatur mit Superstrahlung bezeichnet.

Die Farbstofflösung sei in einer zylindrischen Küvette der Länge L und des Durchmessers d enthalten (Figur 33) .



Figur 33 Modell zur Berechnung der Superstrahlung
x Koordinate der Ausbreitungsrichtung
L Länge des aktiven Materials
d Durchmesser des aktiven Materials

Damit alle in den Aperturwinkel R dieser Küvette fallenden Moden gleiche Laufzeit haben, sei $L \gg d$. Die Koordinate längs der optischen Achse sei x . Reflexionen an den Berandungen der Küvette seien durch geeignete Maßnahmen ausgeschlossen.

Für die Wechselwirkung zwischen Anregungslicht und Farbstofflösung gelten die Gleichungen (1) bis (16).

Die Photonenstromdichte dE/Q der spontanen Emission in Richtung $\overrightarrow{OL}$ aus dem Volumenelement $Q \cdot dx$ in den Aperturwinkel R und das Wellenlängenintervall $d\lambda$ ist

$$dE/Q = \ldots \cdot g(\lambda) \cdot d\lambda \cdot m_2(x) \cdot dx / \tau_1$$

Für die verwendete Küvette gilt
$d=1$ cm , $L=6$ cm $R=(d/2)^2/4L^2 = 1{,}7 \cdot 10^{-3}$
$g(\lambda)$ ist die Linienform der spontanen Fluoreszenz mit der Normierung $\int_\lambda g(\lambda) \cdot d\lambda = 1$
Auf dem Wege von x nach L erfährt dE/Q die Verstärkung

$$V(x,L) = \exp(\sigma_s(\lambda) \int_x^L m_2(x) \cdot dx \ /3)$$

Die Photonenstromdichte der Superstrahlung $dS/d\lambda$ in das Wellenlängenintervall $d\lambda$ ist dann an der Stelle x=L

$$dS/d\lambda = \int_0^L dE(x) \cdot V(x,L) \cdot dx \ /\ldots$$
$$= R \cdot g(\lambda) \cdot \int_0^L m_2(x) \cdot \exp(\sigma_s(\lambda) \cdot \int_x^L m_2(\xi) \cdot d\xi \ /3) \ /\ldots\tau_1$$

Dieser Ansatz gilt für λ mit $\sigma_A(\lambda) \ll \sigma_s(\lambda)$
Auswertung des Integrals gibt

$$dE/d\lambda = R \cdot 3 \cdot g(\lambda) \cdot (\exp(\sigma_s(\lambda) \cdot \int_0^L m_2(x) \cdot dx/3 \ -1)) /\ldots\tau_1 \cdot \sigma_s(\lambda))$$

Es ist $m_2 = m_0 - m_1$, damit wird

$$\exp(\sigma_s(\lambda)\cdot\int_0^L m_2(x)\cdot dx/3) =$$
$$= \exp(\sigma_s(\lambda)\cdot m_o\cdot L/3 - \sigma_s(\lambda)\cdot\int_0^L m_1(x)\cdot dx/3) =$$
$$= (T/T_o)^{\sigma_s(\lambda)/\sigma_A(694\text{ nm})}$$

daraus folgt (17)

$$dE/d\lambda = 3R\cdot E(\lambda)\cdot((T/T_o)^{\sigma_s(\lambda)/\sigma_A(694\text{ nm})}-1)/(Q\tau_1\cdot\sigma_s(\lambda))$$

Integration über das Wellenlängenintervall des Fluoreszenzspektrums gibt

$$(18)\quad S=3R\cdot\int_\lambda((T/T_o)^{\sigma_s(\lambda)/\sigma_A(694\text{ nm})}-1)E(\lambda)\cdot d\lambda/(\sigma_s(\lambda)\cdot Q\tau_1)$$

Auf Seite 44 wurde gezeigt, daß für niedrige Konzentrationen der Farbstofflösung der größte Teil der Superstrahlung in einem engen Bereich $\Delta\lambda \approx 10$ nm um das Maximum der Fluoreszenzkurve liegt. Innerhalb $\Delta\lambda$ kann $\sigma_s(\lambda) \approx \sigma_s(\lambda_{max})$ näherungsweise als konstant betrachtet werden.

In Gleichung (17) ist die spektrale Photonenstromdichte der Superstrahlung für die in Richtung $\overrightarrow{OL}$ laufende Superstrahlung an der Stelle x=L angegeben. Die Berechnung der Photonenstromdichte der Superstrahlung der in Richtung $\overrightarrow{LO}$ laufenden Emission liefert für die Stelle x=0 denselben Wert. Die Photonenstromdichte an der Stelle $0 \leq x \leq L$ setzt sich aus der Superposition der in Richtung $\overrightarrow{OL}$ und der in Richtung $\overrightarrow{LO}$ laufenden Superstrahlung zusammen.

Nimmt man an, daß $dS/d\lambda$ als Funktion von x proportional zu x anwächst, vom Wert 0 an der Stelle x=0 , bis zu dem in Gleichung (17) angegebenen Wert für x=L, dann ergibt die Überlagerung der in Richtung $\overrightarrow{LO}$ und in Richtung $\overrightarrow{OL}$ laufenden Superstrahlung eine Photonenstromdichte, die für $0 \leq x \leq L$ konstant ist und den in Gleichung (17) angegebenen Wert hat. Da die Verstärkung der Farbstofflösung wegen der großen Photonenstromdichte der Superstrahlung gesättigt ist, ist die Annahme, daß $dS/d\lambda$ proportional zu x anwächst, näherungsweise gerechtfertigt. Für die in der Ableitung von Gleichung (15) als konstant in Bezug auf x angenommene Photonenstromdichte I_s wird der deshalb in der oben angegebenen Näherung berechnete Wert von (17) eingesetzt. Es ergibt sich somit Gleichung (19) als eine implizite Gleichung für T als Funktion von P_A. Als Parameter treten die Kleinsignaltransmission T_o, die Geometrie der Küvette, Wirkungsquerschnitte und Relaxationszeiten des Farbstoffmoleküls auf.

$$(19)\quad \ln(T_o/T) + P_A(1-T)/(P_s(1+R\nu((T/T_o)^{\sigma_s(\lambda)/\sigma_A(694\ nm)} - 1)\cdot g(\lambda)\Delta\lambda/(Q\tau_1)))$$

Für den Farbstoff DTTC und die auf Seite 26 beschriebene Brewsterwinkelküvette wurden für verschiedene Kleinsignaltransmissionen T_o Wertepaare (T, P_A) mit einem Digitalrechner berechnet.

Das Fortranprogramm ist auf Seite 96 wiedergegeben.
Es wurden folgende Werte eingesetzt:

$R = 1{,}7 \cdot 10^{-3}$ $\qquad$ $T_{o_1} = 6 \cdot 10^{-1}$

$\tau_1 = 5 \cdot 10^{-9}$ s $\qquad$ $T_{o_2} = 8{,}75 \cdot 10^{-2}$

$\sigma_s(810\ \text{nm}) = 2{,}28 \cdot 10^{-15}\ \text{cm}^2$ $\qquad$ $T_{o_3} = 10^{-2}$

$\sigma_A(694\ \text{nm}) = 5{,}5 \cdot 10^{-16}\ \text{cm}^2$ $\qquad$ $T_{o_4} = 3{,}14 \cdot 10^{-4}$

$\tau = 2 \cdot 10^{-9}$ s

Auf Seite 44 wird gezeigt, daß der größte Teil der Superstrahlung in einem Wellenlängenintervall $\Delta\lambda \approx 10\text{nm}$ liegt. Die Funktion $g(\lambda)$ ist in dem Fluoreszenzspektrum von Figur 3 wiedergegeben. Das Integral

$$\int_\lambda g(\lambda)\cdot d\lambda = 1$$

ist auf 1 normiert. Der Vergleich der Fläche $g(\lambda)\Delta\lambda$ mit der Gesamtfläche $\int_\lambda g(\lambda)\cdot d\lambda$ ergibt den Wert

$$g(\lambda)\Delta\lambda / \int_\lambda g(\lambda)\cdot d\lambda = 1{,}35 \cdot 10^{-1}$$

D 5 Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen

In Figur 31 sind die Transmissionsmessungen von Seite 47 in der Form $P_T = T \cdot P_A$ für verschiedene Kleinsignaltransmissionen T_o aufgetragen. Die Kreuze und Dreiecke stellen die Meßpunkte dar.

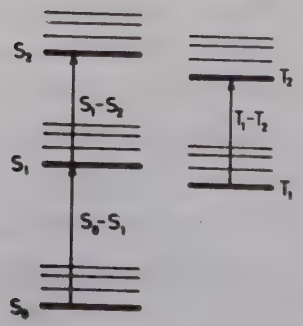
P_T ist die durchgehende Leistung P_A ist die auftreffende Leistung, T ist die Transmission der Farbstofflösung. Die gestrichelte Linie gibt die Funktion $P_T = T_{19} \cdot P_A$ wieder, wo T die nach Gleichung (19)

berechneten Transmissionswerte sind. Die strichpunktierte Linie gibt die Funktion $P_T = T_{16} \cdot P_A$ wieder, wo T_{16} die nach Gleichung (16) berechnete Transmission ist.
Die Gerade mit der Steigung 1 ist eine Darstellung des Beerschen Gesetzes. $P_T = T_0 \cdot P_A$
In Figur 31 sind die Anregungsleistungen in 3 Bereiche mit I,II und III bezeichnet, aufgeteilt. Das Beersche Gesetz ist für I gültig. Die in der Literatur angegebene Transmissionsformel ist für I und II gültig. Die Gültigkeit der Transmissionsformel (19) erstreckt sich auf die Bereiche I, II und III . Eine qualitative Erklärung für die Ursache der Einteilung in die 3 oben genannten Bereiche ist auf Seite 45 gegeben.

Setzt man die berechneten Werte $T = T(P_A)$ in die Gleichung (17) ein, so erhält man die Photonenstromdichte der Superstrahlung in Abhängigkeit von P_A mit T_0 als Parameter.
In Figur 23 ist die nach Gleichung (17) berechnete Leistung $P_{BK} = h \cdot \nu \cdot Q \cdot \Delta\lambda \cdot dS/d\lambda$ der Superstrahlung zusammen mit den betreffenden Meßwerten als Funktion der Anregungsleistung P_A aufgetragen. Die gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Werten bestätigt die zur Berechnung der Transmission organischer Farbstofflösungen angestellten Überlegungen.

E 1 Erklärung der Restabsorption

In den Publikationen (17) - (19) , (22), (23) wird die Sättigung der Absorption organischer Farbstofflösungen bei Anregung mit Riesenimpulsen untersucht. Für Anregungsleistungen $> 10^7$ W wird eine mit Erhöhung der Anregungsleistung wachsende Diskrepanz zwischen der berechneten und gemessenen Absorption festgestellt, derart, daß eine zu hohe Absorption gefunden wird. In der Literatur wird diese Erscheinung als "residual absorption" bezeichnet . Als Erklärung für die "residual absorption" im weiteren mit RA abgekürzt, wird die Absorption in höher angeregte Zustände angenommen (17) - (19), (22), (23). In Frage kommt die Absorption $S_1 - S_2$ aus dem tiefsten angeregten Singulettzustand S_1 in einen höher angeregten Singulettzustand S_2 und die Absorption $T_1 - T_2$, aus dem tiefsten Triplettzustand T_1 in einen höheren Triplettzustand T_2 (Fig.34)



Figur 34 Übergänge im Termschema des Farbstoffmoleküls
S_0 Singulettgrundzustand
S_1 1. angeregter Singulettzustand
S_2 2. angeregter Singulettzustand
T_1 niedrigster Triplettzustand
T_2 angeregter Triplettzustand

Für die in den oben genannten Arbeiten untersuchten Farbstoffe Chloraluminiumphtalocyanin (CAP) und Cryptocyanin wurde Absorption in höher angeregte Zustände experimentell festgestellt (24), (25). In (24) wurde bei Anregung von CAP mit Rubinriesenimpulsen eine blaue Fluoreszenz aus dem Zustand S_2 beobachtet. Die Besetzung von S_2 wurde durch S_1-S_2 Absorption erreicht. Eine obere Grenze für den Wirkungsquerschnitt der S_1-S_2 Absorption wurde aus der Messung der Transmission der Farbstofflösung abgeschätzt. Bei einer auftreffenden Leistung von 10^7 W erreicht die Transmission fast den Wert 1. Die Berücksichtigung der Empfindlichkeit der Meßanordnung ergab, daß der Wirkungsquerschnitt der S_1-S_2 Absorption bei der Wellenlänge des anregenden Rubinlasers mindestens um den Faktor 10^4 kleiner ist als der Wirkungsquerschnitt für den S_o-S_1 Übergang. Damit ist gezeigt, daß für CAP die S_1-S_2 Absorption nicht die Ursache der RA sein kann. Daß für CAP die T_1-T_2 Absorption ebenfalls nicht zur Erklärung der RA ausreicht, wird in (21) durch Messung des Wirkungsquerschnittes der T_1 - T_2 Absorption gezeigt. Der Wirkungsquerschnitt der T_1 - T_2 Absorption ist nach (21) $7{,}7 \cdot 10^{-18}$ cm^2 . Für Cryptocyanin wurde in (25) die S_1 - S_2 Absorption

durch blaue Fluoreszenz und das Auftreten neuer Absorptionsbanden während der Dauer des Anregungsimpulses nachgewiesen. Da in Bezug auf die $S_1 - S_2$ Absorption keine quantitative Messung durchgeführt wurde, kann für Cryptocyanin nicht beurteilt werden in welchem Maß die RA durch $S_1 - S_2$ Absorption verursacht wird. $T_1 - T_2$ Absorption als Ursache der RA ist wegen der während der Dauer des Riesenimpulses geringen Molekülkonzentration in T_1 wenig wahrscheinlich.

Die Erklärung der RA durch Absorption in höher angeregte Zustände ist daher für den Farbstoff CAP falsch und für den Farbstoff Cryptocyanin nicht nachgewiesen.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit legen eine andere Erklärung der RA nahe. Die in (17) - (19), (22) , (23) untersuchten Farbstoffe bei denen RA auftritt, sind als Laserfarbstoffe bekannt (11), (14), (15), (26). Im Abschnitt C wird gezeigt, daß bei einem Laserfarbstoff, ähnlich wie bei anderen Lasermaterialien (27) - (29) auch ohne externe Rückkopplung stimulierte Emission auftritt. Die stimulierte Emission bewirkt eine Repopulation des Grundzustandes und ist daher ein der Sättigung der Absorption gegenläufiger Effekt. Daß für den Farbstoff DTTC die RA auch quantitativ überwiegend durch den Einfluß der stimulierten Emission erklärt werden kann, wird in Abschnitt D dargelegt.

E 2 Anwendung einer optisch gepumpten Farbstofflösung zur Verstärkung eines Signalimpulses

Im weiteren wird die Anwendung einer optisch gepumpten Farbstofflösung zur Verstärkung eines Signalimpulses diskutiert. Die Farbstofflösung sei in einer Brewsterwinkelküvette enthalten. $P_E(t)$ sei die Photonenstromdichte des Eingangsimpulses, $P_A(t)$ sei die Photonenstromdichte des Ausgangsimpulses .

Wie in den Abschnitten C, D gezeigt wurde, wird in einer solchen Anordnung eine organische Laserfarbstofflösung wegen ihrer hohen Verstärkung und großen Fluoreszenzquantenausbeute eher als andere Lasermaterialien schon durch die Verstärkung der eigenen spontanen Fluoreszenz gesättigt. Die durch Verstärkung der eigenen spontanen Fluoreszenz erzeugte Superstrahlung bewirkt eine Verkürzung der Relaxationszeit des oberen Laserniveaus. Soll die von der Pumplichtquelle aufgebaute Inversion von der Photonenstromdichte $P_E(t)$ des Eingangsimpulses durch stimulierte Emission abgebaut werden, und damit zur Verstärkung des Eingangsimpulses dienen, dann muß die Halbwertsdauer des Eingangsimpulses klein gegen die Relaxationszeit des invertierten Übergangs sein. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, dann wird die Inversion von der Superstrahlung abgebaut und der Signalimpuls wird von der Super-

strahlung überdeckt. Die Verkürzung der Relaxationszeit des oberen Laserniveaus durch die Photonenstromdichte der Superstrahlung soll berechnet werden:

Für die zeitliche Änderung der Molekülkonzentration m_2 im oberen Laserniveau einer optisch dünnen Schicht gilt nach Gleichung (2) von Seite57 :

$$dm_2/dt = -(I_s \cdot \sigma_s/3 + 1/\tau_1 + 1/\tau_3)\, m_2 + m_5/\tau_2$$

Durch die Photonenstromdichte I_s wird die Relaxationszeit des oberen Laserniveaus auf τ_s verkürzt:

$$1/\tau_s = I_s \cdot \sigma_s/3 + 1/\tau_1 + 1/\tau_3$$

Eine Abschätzung für den Farbstoff DTTC mit $I_s \cdot h\nu_s = 10^5$ W, $\sigma_s = 2{,}42 \cdot 10^{-15}$ cm^2, $\tau_1 = 5$ ns $\tau_3 = 3{,}3$ ns ergibt:

$$\tau_s \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{ s}$$

Im Großsignalbereich kann die spektrale Verteilung der stimulierten Emission, welche bei Abwesenheit des Signallichts im wesentlichen von der durch die Verstärkung verschmälerten spektralen Verteilung der spontanen Emission bestimmt wird, durch eine genügend starke Signalwelle verändert werden.

Der Abbau der Inversion n erfolgt für eine optisch dünne Schicht nach

$$dn/dt = -n \int_{\lambda} \sigma_s(\lambda) \cdot (P(\lambda)/d\lambda) \cdot d\lambda$$

Die spektrale Photonenstromdichte $P(\lambda)/d\lambda$ setzt sich zusammen aus der Photonenstromdichte der spontanen Emission $dE(\lambda)$ in das Wellenlängenintervall $\Delta\lambda$ und der Photonenstromdichte der Signalstrahlung $P_E(\lambda)$, welche in einem kleinen Wellenlängenintervall $\Delta\lambda$ den Wert $P_E(\lambda)$ und außerhalb $\Delta\lambda$ den Wert 0 haben soll. Daraus folgt

$$dn/dt = -n(\sigma_s(\lambda)\cdot P_E + \int_\lambda \sigma_s(\lambda)\cdot dE(\lambda)/d\lambda \cdot d\lambda)$$

Der Inversionsabbau verteilt sich im Verhältnis

$$\sigma_s(\lambda)\cdot P_E / (\int_\lambda \sigma_s(\lambda)\cdot dE(\lambda)/d\lambda\cdot d\lambda)$$

auf das Spektrum der Signalstrahlung und der spontanen Fluoreszenz.

Für den Spezialfall einer innerhalb des Fluoreszenzspektrums liegenden monochromatischen Signalstrahlung mit

$$P_E \gg \int_\lambda \sigma_s(\lambda)\cdot dE(\lambda)/d\lambda\cdot d\lambda$$

wird P_A ebenfalls bei P_E liegen und

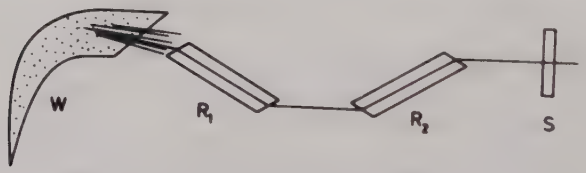
$$\int_t P_A(t)\cdot dt = \int_t (P_E(t) + S(t))\cdot dt$$

Hierin ist $S(t)$ die Photonenstromdichte der Superstrahlung des ohne Signalimpuls betriebenen Verstärkers.

In (30) wird über ein Experiment berichtet, das den oben geschilderten Sachverhalt bestätigt.

E 3 Nichtresonanter Farbstofflaser als Frequenzstandard

Ein Rubinlaser mit nichtresonanter Rückkopplung wurde in der Literatur als Frequenzstandard vorgeschlagen (31). In dem Aufbau von Figur 35 wurde eine Einengung der Rubinlinie von 12 cm^{-1} auf $5 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1} erreicht.



Figur 35 Nichtresonanter Rubinlaseroszillator

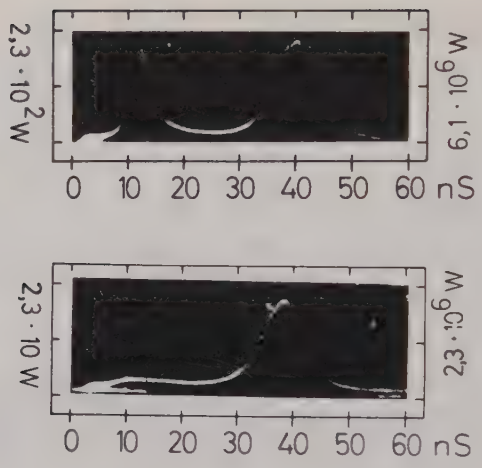
W	Woodsches Horn , enthält eine stark streuende kolloidale Lösung von Schwefel
R_1,R_2	Rubinstäbe
S	Spiegel

Verwendung einer organischen Farbstofflösung als Frequenzstandard in einer ähnlichen Anordnung stößt auf mehrere systembedingte Schwierigkeiten. Die Wellenlänge der stimulierten Emission einer Farbstofflösung hängt von der Konzentration der Lösung ab. Photochemische Prozesse, die durch das Pumplicht oder einfallendes Tageslicht verursacht werden, verändern die Konzentration. In (32) wurde beobachtet, daß sich die Wellenlänge der stimulierten Emission während der Zeit-

dauer der Emission verändert. Dieser Effekt wurde der Reabsorption zugeschrieben und würde dann auch bei nichtresonanter Rückkopplung auftreten.

Eine andere Schwierigkeit liegt in der im Vergleich zur Rubinlinie großen Halbwertsbreite des Fluoreszenzspektrums begründet.

Bei niedrigen Pumplichtleistungen überdeckt die über das gesamte Fluoreszenzspektrum integrierte Leistung der spontanen Emission die Leistung der stimulierten Emission, welche nach Seite 44 in einem gegen die Fluoreszenzbandbreite sehr schmalen Frequenzbereich liegt. In dem in Figur 36 dargestellten Oszillogramm ist zu sehen, wie durch Abschwächung der Pumplichtleistung von $6{,}0 \cdot 10^6$ W auf $2{,}3 \cdot 10^6$ W die stimulierte Emission (jeweils der erste Impuls) von der spontanen Emission überdeckt wird.



Figur 36 Überdeckung der stimulierten Emission durch spontane Emission bei Abschwächung der Anregungsleistung
Linker Impuls: Farbstoffemission
Rechter Impuls: Anregungsimpuls
Konzentration der Farbstofflösung $4 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

Unter der Annahme, daß für eine Farbstofflösung durch nichtresonante Rückkopplung eine Einengung des Fluoreszenzspektrums im gleichen Verhältnis möglich ist wie für den Rubinkristall, ist die Bandbreite der stimulierten Emission der Farbstofflösung immer noch groß gegen die Bandbreite der verschmälerten Rubinlinie.

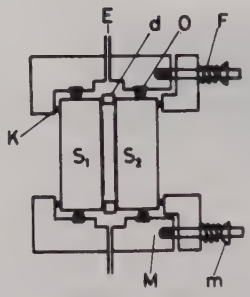
F Einfluß der Rückkopplung auf die stimulierte Emission (Dünnschichtlaser)

Im vorhergehenden Teil der Arbeit wurden die Eigenschaften der stimulierten Emission in einer rückkopplungsfreien Anordnung untersucht. Die durch den großen Wirkungsquerschnitt der organischen Farbstoffmoleküle bedingte hohe Verstärkung innerhalb der Farbstofflösung, ermöglicht die Erzeugung von Superstrahlung in einer nur 6 cm langen Farbstoffküvette.

Im weiteren soll der Einfluß einer speziellen Rückkopplungsvorrichtung auf die stimulierte Emission gezeigt werden. Als Rückkopplungsanordnung wurde die in der Lasertechnik am häufigsten verwendete Fabry-Perot Anordnung, bestehend aus zwei parallelen Spiegeln, zwischen denen sich das aktive Medium befindet, gewählt. Wegen der hohen Verstärkung in der Farbstofflösung wird Laseremission noch bei einem Spiegelabstand von wenigen µm erzeugt. Durch den geringen Spiegelabstand dieses Dünnschichtlasers wird der Nachweis der räumlichen und spektralen Moden des Fabry-Pérot Resonators mit einfachen Hilfsmitteln wie Plattenkamera und Prismenspektrograph ermöglicht.

F 1 Konstruktion der Dünnschichtküvette

Figur 37 zeigt einen Schnitt durch die Dünnschichtküvette



Figur 37 Schnitt durch die Küvette des Dünnschichtlasers

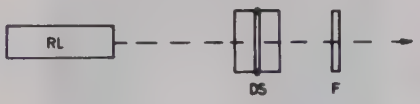
S_1,S_2	dielektrische Spiegel
O	Dichtungsringe
K	Stahlkugeln
F	Schraubenfedern
M	Metallzylinder
d	Distanzstücke
E	Einfüllstutzen für die Farbstofflösung

Der Resonator des Dünnschichtlasers wird von den beiden dielektrischen Spiegeln S_1, S_2 gebildet (Sonderanfertigung der Firma Balzers GmbH, Reflexion für $\lambda = 0{,}8\mu m$ 99%, für $\lambda = 694$ nm 20%). Als Abstandshalter d wurden drei Stücke einer dünnen Folie verwendet. Die Dicke der Folie wurde mit einer Meßuhr bestimmt. Die O-Ringe O dienen zur Abdichtung und seitlichen Führung der Spiegel. Der Spiegel S_1 liegt auf drei Stahlkugeln, welche unter einem Winkel von 120° auf dem Ansatz des Metallzylinders M angeordnet sind. S_2 wurde mittels der Schraubenfedern F von der

längs der drei Führungsbolzen verschiebbaren Platte P gegen die Abstandhalter gedrückt. Mit den Muttern m konnte durch Zusammendrücken der Federn eine Feinjustierung erreicht werden. Es wurde darauf geachtet, daß sich die Abstandshalter zwischen den gegenüberliegenden Stahlkugeln befanden.

Die Messungen wurden mit einer 10^{-3} molaren Lösung des Farbstoffes DTTC in Methanol durchgeführt.

Die Farbstofflösung wurde mit Rubinriesenimpulsen in der Anordnung von Figur 38 gepumpt.



Figur 38 Pumpanordnung für den Dünnschichtlaser
RL Rubinlaser
DS Dünnschichtküvette
F Sperrfilter für das Rubinlicht

Die Halbwertszeit der Pumpimpulse betrug 9 ns, die Leistung im Impulsmaximum betrug etwa 5 MW. Das Filter F (Schott, RG 780, 10 mm) ist für die Farbstoffemission transparent und dient als Sperrfilter für das hinter der Dünnschichtküvette noch vorhandene Rubinlicht. Gemessen wurden Nah- und Fernfeld, Spektrum und Impulsform des Dünnschichtlasers.

F 2 Nah- und Fernfeld der Dünnschichtküvette

Mit Plattenkameras wurden Nah- und Fernfeld des Dünnschichtlasers photographiert. Das Nahfeld wurde mit einer Kamera (Fabrikat Tektronix), Brennweite des Objektivs f = 56 mm, aufgenommen. Zur Scharfeinstellung wurde die Dünnschichtküvette mit einer Glühlampe beleuchtet und zwischen Objektiv und Küvette ein Interferenzfilter für die Wellenlänge des Dünnschichtlasers gestellt. Dann wurde die Endfläche des Balzers-Spiegels auf der Mattscheibe der Kamera mit dem Bildwandler scharf eingestellt. Der Abbildungsmaßstab war 1:1 . Figur 39 zeigt eine solche Nahfeldaufnahme in Originalgröße. Die Küvettendicke d war bei dieser Aufnahme d = 12,5 µm , die Konzentration 10^{-3} mol/l .

Figur 39 Nahfeldaufnahme des Dünnschichtlasers
Konzentration der Farbstofflösung c = $10^{-3}\frac{mol}{l}$
Schichtdicke d = 12,5 µm

Die in Figur 39 dargestellte Nahfeldaufnahme weist eine homogene Intensitätsverteilung des Nahfeldes auf.

Das Fernfeld der Dünnschichtküvette wurde mit einer bei der Wellenlänge 800 nm auf ∞ eingestellten Plattenkamera (Fabrikat Voigtländer 9 x 12, f = 135 mm) aufgenommen. Um einen möglichst großen Raumwinkel auszunutzen, wurde das Objektiv nahe an die Dünnschichtküvette gebracht. In Figur 40 ist eine Fernfeldaufnahme dargestellt.

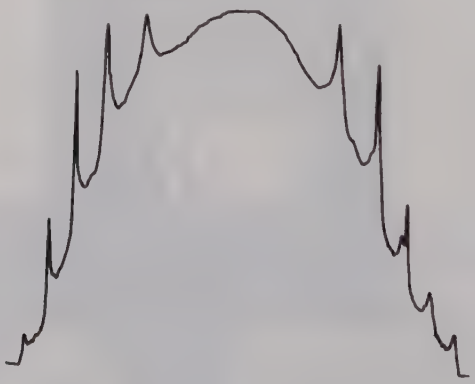
Figur 40 Fernfeldaufnahme des Dünnschichtlasers
Konzentration der Farbstofflösung c = $10^{-3}\frac{mol}{l}$
Schichtdicke d = 100µm

Die Ringe stellen die verschiedenen Ordnungen des Fabry-Pérot Resonators dar. Die nach Gleichung (1) mit λ = 830 nm berechneten Radien der Ringe stimmen mit den gemessenen Radien überein.

(1) $r = f\alpha$ mit α aus $n \cdot d/\cos\alpha = q\lambda/2$

es ist
- f Brennweite der Kamera
- n Brechungsindex der Farbstofflösung
- d Spiegelabstand
- λ Wellenlänge der Laseremission
- q Ringordnung
- α Winkel der Ausstrahlungsrichtung

Die Ausmessung der Fernfeldaufnahmen im Densitometer mit einem Spalt, dessen Länge und Breite klein gegen r ist, zeigt, daß die Ringe von einer radialsymetrischen, von der Mitte nach außen abnehmenden Intensitätsverteilung überlagert sind.



Figur 41 Densitogramm einer Fernfeldaufnahme
Auf der Ordinate ist die Schwärzung in relativen Einheiten aufgetragen. Die Abszisse stellt die Plattenkoordinate längs eines Ringdurchmessers dar.

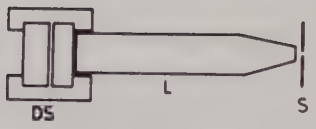
Eine Abhängigkeit des Ringsystems von der Orientierung der Küvettennormalen zur Richtung

des Rubinlaserstrahls , wie sie bei der stimulierten Ramanemission vorliegt (34) wurde durch Drehung der Küvette untersucht. Visuelle Beobachtung der Mattscheibe mit dem IR-Bildwandler gab keine Veränderung des Ringsystems bei Drehung der Küvette.

Ein Zusammenhang des Ringsystems mit der Filamentstruktur des Rubinlaserlichtbündels, etwa durch Beugung an den stärker gepumpten fadenförmigen Bereichen konnte nicht festgestellt werden. Einfügung einer Mattscheibe, die durch Streuung die Filamentstruktur des Rubinlasers abschwächt, zwischen Rubinlaser und Dünnschichtküvette, führte zu keiner Änderung des Ringsystems.

F 3 Spektrum des Dünnschichtlasers

Die Spektren wurden mit einem Prismenspektrographen (Steinheil GH 640/650) aufgenommen. Die lineare Dispersion dieses Gerätes beträgt 90 Å/mm bei $\lambda = 0{,}8\,\mu m$. Um einen möglichst großen Raumwinkel der Emission zu registrieren und eine homogene Ausleuchtung des Spaltes zu erreichen, wurde ein polierter zylindrischer Plexiglasstab als Lichtleiter benutzt (Figur 42) .



Figur 42 Beleuchtung des Spektrographen

DS Dünnschichtlaser
L Lichtleiter
S Spektrographeneintrittsspalt

Die Emission des Dünnschichtlasers lag in einem Spektralbereich von 820 nm bis 890 nm. Die Emission bestand aus äquidistanten Linien. Figur 43 zeigt eine Spektralaufnahme für d= 100µm Anzahl, Abstand und Breite der Linien war von der Schichtdicke d abhängig.

Figur 43

Mit dem Prismenspektrographen aufgenommene Photoplatte links die Rubinlinie rechts das Spektrum des Dünnschichtlasers d=100µm, $c=10^{-3}$ mol/l

In Figur 44 ist die densitometrische Ausmessung von Spektralaufnahmen verschiedener Küvettendicken aufgetragen.

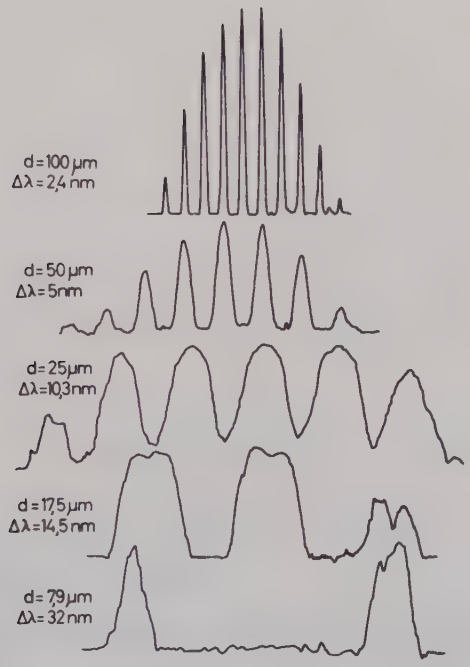


Abb. 44 Densitogramme von Spektralaufnahmen des Dünnschichtlasers.
Die Ordinate gibt die Schwärzung in relativen Einheiten an.
Die Abszisse gibt die Wellenlänge an.
Die Konzentration der Farbstofflösung für c= 10^{-3} mol/l
$\Delta\lambda$ Abstand zweier Linien

Abstand und Breite der Linien sind der Küvettendicke umgekehrt proportional. Die Anzahl der

Spektrallinien verringert sich von 9 bei der Resonatorlänge 100 µm auf 1 bei der Resonatorlänge 3 µm.

Der Linienabstand im Spektrum des Dünnschichtlasers wird aus den geometrischen Daten der Kuvette und den optischen Daten der Farbstofflösung berechnet. Die beiden parallelen Spiegeloberflächen mit dem Reflexionsvermögen R und dem Abstand d begrenzen ein Medium mit dem Brechungsindex n . Der Abstand d ist klein gegen den Spiegeldurchmesser.

Die axialen Eigenschwingungen dieses Fabry-Pérot Resonators genügen der Gleichung

(1) $n \cdot d = k\lambda/2$ k ganzzahlig

λ Wellenlänge der betrachteten Eigenschwingung

Für die Farbstofflösung DTTC in Methanol ist

$n_D = 1{,}30$ für $\lambda = 830$ nm

Für den Abstand $\Delta\lambda$ zweier benachbarter Eigen-Eigenschwingungen gilt

(2) $\Delta\lambda = \lambda^2/2nd$

In der Spalte 2 der Tabelle 1 ist der nach Gleichung (2) mit den aus den Spektren von Figur 44 entnommenen Werten λ , $\Delta\lambda$, berechnete Spiegelabstand d eingetragen. In Spalte 3 steht die mit der Meßuhr gemessene Dicke d der Distanzscheiben.

Der Vergleich von Spalte 3 und Spalte 2 der Tabelle 1 zeigt, daß die mit der Meßuhr gemessene Dicke der Distanzscheiben meist etwas geringer ist, als der aus den Spektren berechnete Spiegelabstand.

Tabelle 1

aus Figur 44	d nach (2)	d' mit der Meßuhr gemessen
2,4 nm	108 µm	100 µm
5 nm	52 µm	50 µm
10,3nm	25 µm	25 µm
14,5nm	18 µm	12,5 µm
32 nm	8,1 µm	5 µm

Die Konzentration der Farbstofflösung war $10^{-3}\ \frac{mol}{l}$

Für d' = 3µm ist $\Delta\lambda$ so groß, daß nur noch ein axialer Mode innerhalb der Fluoreszenzbandbreite liegt und der Dünnschichtlaser deshalb auch nur in einem axialen Mode lasert. Aus der Aufnahme des Spektrums des Dünnschichtlasers mit d = 3µm wurde die Breite dieses Mode zu $\delta\lambda$ = 10 nm bestimmt.

Die Breite $\delta\lambda$ der einzelnen Linien wird von Reflexion, Justierung und Ebenheit der Spiegeloberflächen bestimmt.

Es soll zunächst für einen passiven Fabry-Perot Resonator der Einfluß der Reflexion bei

parallelen und ebenen Spiegeln erläutert werden.

Eine Schwingung der Dauer δt ist mit einer Frequenzunschärfe $\delta\nu \sim 1/\delta t$ behaftet. Bei der Reflexion R ist die Zahl der Umläufe eines Wellenpaketes im Resonator $1/(1-R)$; die Abklingdauer δt ist dann

$$\delta t = nd/c(1-R)$$

Daraus folgt eine Frequenzunschärfe

$$\delta\nu = c(1-R)/nd$$

oder in Wellenlängen ausgedrückt

(3) $$\delta\lambda = \lambda^2(1-R)/nd$$

Die Linien sind also um so schärfer, je größer die Reflexion und die Resonatorlänge ist.
Im Vergleich mit den Messungen ist eine Berechnung von d auf den Abstand $\Delta\lambda$ zweier benachbarter Linien vorteilhaft.

Für R= 99% wird $\delta\lambda = 2\cdot10^{-2}\cdot\Delta\lambda$

Vergleicht man in Figur 44 die gemessenen Linienbreiten $\delta\lambda$ mit den Abstand $\Delta\lambda$ der einzelnen Linien, dann sieht man, daß die gemessenen Linienbreiten wesentlich größer sind als die für vollkommene Justierung berechneten.

Im folgenden wird der Einfluß einer definierten Dejustierung auf die Linienbreite abgeschätzt.

Die Resonatorspiegel seien um den Winkel γ dejustiert. Dann ist die Resonatorlänge d' nicht

mehr konstant, sondern eine Funktion vom Spiegelradius r. Für d´gilt dann

$$d - \gamma \cdot r \leq d' \leq d + \gamma \cdot r$$

Wenn λ_o die Resonanzwellenlänge für $\gamma = 0$ ist, dann verschiebt sich für $\gamma \neq 0$ die Resonanzwellenlänge auf $\lambda_o + \delta\lambda_2$ wo $\delta\lambda_2$ durch die Bedingung $k\,(\lambda_o + \delta\lambda_2) = n\,(d + \gamma \cdot r)$ festgelegt ist. Mit k aus Gleichung (2) folgt

$$\delta\lambda_2 = \lambda_o \gamma \cdot r / d$$

Ist mit den zur Verfügung stehenden experimentellen Methoden eine Justierung nur bis auf einen Fehler $\gamma \approx 2''$ möglich, dann resultiert aus der Dejustierung eine Linienverbreiterung, die umgekehrt proportional zur Schichtdicke zunimmt.

Eine Abschätzung von $\delta\lambda_2$ für einen Justierfehler von 2" gibt für $d = 25\,\mu m$, $\lambda_o = 830$ nm

$$\delta\lambda_2 \approx 3{,}3 \text{ nm}$$

Die gemessene Linienbreite beträgt in diesem Fall ≈5 nm. Obige Abschätzung zeigt, daß die durch Dejustierung verursachte Linienbreite wesentlich größer ist als die nach Gleichung (3) berechnete Bandbreite der axialen Resonatormoden.

F 4 Leistungsmessung

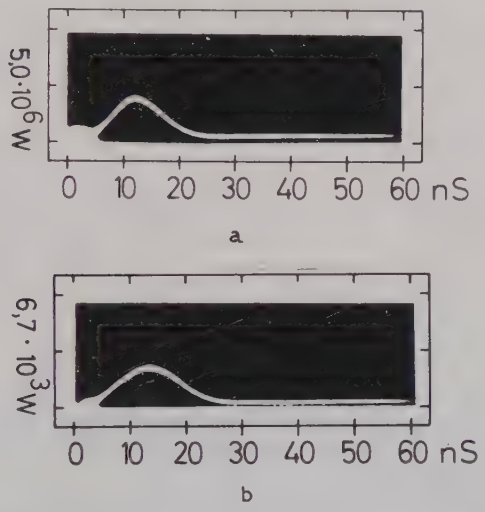
Die Leistung der Dünnschichtlaseremission wurde im Aufbau von Figur 38 mit der auf Seite 18 beschriebenen Kombination Photozelle - Oszillograph gemessen. Die große Fläche der Photokathode und der geringe Abstand zum Dünnschichtlaser sorgten für eine Integration über das gesamte Ringsystem. Von Interesse war die Impulsform der Dünnschichtlaseremission. Da verschiedene ,scharf von einander getrennte räumliche und spektrale Moden existierten, wäre eine Struktur des Impulses, verursacht durch verschiedene Anschwingzeiten der einzelnen Moden, denkbar gewesen. Die Oszillogramme von Figur 45 zeigen jedoch, im Rahmen des zeitlichen Auflösungsvermögens des Meßsystems von 0,4 ns, einen strukturlosen Impuls mit glatter Linienform. In Figur 45 ist ein Oszillogramm mit Pump- und Dünnschichtlaserimpuls abgebildet.

Bei einem Pumpimpuls von 5 MW Spitzenleistung beträgt die Leistung im Impulsmaximum der Dünnschichtlaseremission für die Konzentration $c = 10^{-3} \frac{mol}{l}$

$20 \cdot 10^4$ W für d = 25 µm
$7{,}0 \cdot 10^3$ W für d = 12 µm
$3{,}0 \cdot 10^2$ W für d = 5 µm

Die Schwellpumpleistung liegt wesentlich niedriger als die generell benutzte Pumpleistung von 5 MW . Für die 5µmdicke Küvette wurde die Schwellpumpleistung

zu $3,5 \cdot 10^5$ W bestimmt, für größere Schichtdicken liegt sie entsprechend niedriger.



a) Anregungsimpuls
Am linken Rand ist die Leistung im Impulsmaximum aufgetragen.

b) Impuls der Dünnschichtlaseremission
d = 12µm, $c = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l

Nach unserem Wissen wurde bisher in der Literatur noch kein Laser mit einer optischen Resonatorlänge $nd < 5\mu m$ beschrieben. In (33) wurde über einen Halbleiterlaser berichtet, dessen Resonatorlänge $nd \approx 5\mu m$ war. Über die Leistung dieses Halbleiterlasers wurden jedoch keine Angaben gemacht.

Literaturverzeichnis

(1) F.P.Schäfer, W.Schmidt: Z.f.Naturforschung 19 a, 1019 - 1020 (1964)
(2) M.Hocker, B.J.Collins: Appl.Phys.Letters 7,270 (1965)
(3) A.J.De Maria et al: Appl.Phys.Letters 8,174 (1966)
(4) J.A.Giordmaine et al.:Appl.Phys.Letters 11,315 (1968)
(5) S.L.Shapiro: Appl.Phys.Letters 27,321 (1968)
(6) F.P.Schäfer, W.Schmidt,J.Volze: Appl.Phys.Letters 9,306 (1966)
(7) E.G.Brock et al.: J.Chem.Phys. 35,759 (1961)
(8) S.G.Rautian et al.: Optics and Spectroscopy 10,65 (1961)
(9) P.P.Sorokin, J.R.Lankard : IBM J.of Res. and Dev. 10,162 (1966)
(10)Conference of Organic Lasers (25.May 1964) Office of Naval Research, Washington,D.C.
(11)M.L.Spaeth, P.P.Bortfeld: Appl.Phys.Letters 5 (1966)
(12)B.H.Soffer, B.B. Mc Farland: Appl.Phys.Letters 10,266 (1957)
(13)S.L.Shapiro et.al.: Phys.Letters 12,36 (1968)
(14)F.P.Schäfer, W.Schmidt: J.of Quantum Electronics QE - 2,357 (1966)
(15)P.P.Sorokin et al.: IBM J.Res.Develop. 11,130 (1967)
(16)G.I.Farmer et al., research report "Concentration and Dye Length Dependence of Organic Dye Laser Spectra", IBM Gaithersburg, Maryland
(17)C.R.Giuliano and L.D.Hess: IEEE J.of Quantum Electronics, QE - 3 ,358 (1967)
(18)M.Hercher: Appl.Optics 6,947 (1967)
(19)F.Gires: IEEE J.of Quantum Electronics, QE - 2,624(1966)
(20)J.A.Armstrong: Appl.Phys.Letters,35,471 (1965)
(21)M.Hercher et al.:"An experimental Study of Saturable Absorbers for Ruby Lasers." Submittet to IEEE J. of Quantum Electronics

(22)V.Degiorgio und G.Potenza: Nuovo Cimento 41,254 (1966)
(23)F.Gires, F.Combaud: J.de Phys. 26,325 (1965)
(24)M.Gibbs: Appl.Phys.Letters 11,113 (1967
(25)A.Müller, E.Pflüger: Chem.Phys.Letters 2,155 (1968)
(26)B.I.Stepanov, Rubinov, Mostovnikov: Zh.ETF,Pis'ma 5 (1967)
(27)D.Röss: Proc.IEEE 52,853 (1964)
(28)J.D.Rigden : Appl.Phys.Letters 2,211 (1963)
(29)A.Yariv, P.Gordon: Proc.IEEE 51,4 (1963)
(30)M.Bass and T.F.Deutsch: Appl.Phys.Letters 11,89 (1967)
(31)R.V.Ambartsumyan et al.: IEEE J.of Quantum Electronics QE - 2,442 (1966)
(32)M.Bass and J.Steinfeld: IEEE J.of Quantum Elektronics QE - 4,53 (1968)
(33)G.E.Stillmann et al.: Appl.Phys.Letters 9,268 (1966)
(34)Woodbury,E.I.: Quantum Electronics II, Ed.P.Grivet, N.Bloembergen, S.1577, Col.Univ.Press, New York 1964

Anhang

Zur Berechnung von $T = f(P_A)$ nach Gleichung (16) und nach Gleichung (19) wurde das unten angegebene Fortran-Programm benutzt:

```
      BERECHNUNG VON P(T)
      DIMENSION TA(4),TB(4)
      P0(T,T0,A,B,C)=ALOG(T/T0)*(A+B*((T/T0)**C-1.))/(1.-T)
      DATA TA/6.E-1,8.75E-2,1.E-2,3.14E-4/
      DATA TB/3*1.,2.5E-2/
      DATA A,B,C/6.7E+5,61.3,4.15/
      DO 10 J=1,4
      WRITE(1,100) TA(J),TB(J),A,B,C
      DO 10 I=1,50
      T=TA(J)+0.02*(TB(J)-TA(J))*(FLOAT(I)-0.5)
      P=P0(T,TA(J),A,B,C)
      Q=ALOG(T/TA(J))*A/(1.-T)
   10 WRITE(1,101) T,P,Q
      STOP
  100 FORMAT(59H1BERECHNUNG VON P(T)=ALOG(T/T0)*(A+B*((T/T0)**C-1.))/(1
     1-T)/16X,24HQ(T)=ALOG(T/T0)*A/(1.-T)//
     25H0T0 =,E12.4,5X,4HTB =,E12.4,5X,3HA =,E12.4,5X,3HB =,E12.4,5X,
     33HC =,E12.4,//11X,1HT,11X,1HP,11X,1HQ/)
  101 FORMAT(3E12.4)
      END
```

$P_A = P_0 = \ln(T/T_0) \cdot (A+B\,((T/T_0)^C - 1)/(1-T)$

mit $A = P_S = 3/(\sigma_S \cdot r) = 6{,}7 \cdot 10^5$ W

$B = P_S \cdot R(r/r_1) \cdot g(\lambda)\,\Delta\lambda = 6{,}7 \cdot 10^5 \cdot 1{,}7 \cdot 10^{-3} \cdot$

$\cdot\ 0{,}4 \cdot 1{,}35 \cdot 10^{-1}$ W $= 61{,}3$ W

$C = \sigma_S(\lambda)/\sigma_A(694\text{nm}) = 4{,}15$

$T_o = 6 \cdot 10^{-1}$,=8,75 $\cdot 10^{-2}$,=10^{-2},=3,14 $\cdot 10^{-4}$

T läuft von TA = T_o bis T_B in äquidistanten Schritten mit der Schrittweite $2 \cdot 10^{-2}$·(TB - TA)

Q ist die nach Gleichung (16) berechnete Anregungsleistung für vorgegebene Werte von T .

LEBENSLAUF

Geburt: 26.7.1942 in Gersfeld

Eltern: Lehrer Erwin Volze und Ehefrau Ida, geb. Früh

Schulzeit: 1949-53 Volksschule und 1953-62 Gymnasium in Melsungen, 1962 Abitur

Studienzeit: SS 1962 - SS 1966 Studium der Physik an der Universität Marburg

Examina: 4.5.64 Physik-Diplomvorprüfung
11.10.66 Diplom-Hauptprüfung für Physik in Marburg

Publikationen: F.P.Schäfer, W.Schmidt, J.Volze:
Appl.Phys.Letters, 9, 306, (1966)
F.P.Schäfer, W.Schmidt, J.Volze, K.Marth:
Ber. Bunsenges. 72, 328 (1968)

Seit Oktober 1966 bin ich als wissenschaftlicher Angestellter im Physikalisch - Chemischen Institut der Universität Marburg beschäftigt.

Am 29.7.1967 heiratete ich Verena Freihöfer aus Melsungen.

Meine akademischen Lehrer waren u.a. die Herren Professoren und Dozenten: Capeller, Dimroth, Großmann Kuhn, Ludwig, Madelung, Mahr, Mann, Müller, Peyerimhoff, Pfeil, Richert, Schäfer, Starke, Vogt, Walcher, Wirsing, Wolter.